N° d'ordre : 02ISAL0007 Année 2002

Thèse

Présentée devant
L'Institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir

Le grade de docteur

Formation doctorale : Matière Condensée, Surface et Interface
Ecole Doctorale : Matériaux de Lyon

Par

Zoltan PINTER

CARACTERISATION DE COUCHES EPAISSES DE SEMI CONDUCTEURS WO_3 ET WO_3/TiO_2 POUR LA REALISATION DE CAPTEURS A NO_2

Soutenue le 18 janvier 2002 devant la commission d'examen

Jury

Mme	Z.SASSI	
M	Y. BEN TAARIT	Rapporteur
M	J.C.BUREAU	
M	J.P. CHANTE	Président
M	P.LANG	Rapporteur
M.	L.M. LETOFFE	
M	F.RETI	

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été réalisé au laboratoire CEGELY (Centre de Génie Electrique de Lyon) de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon et au Département de Physique Atomique de l'Université Technique de Budapest.

Je remercie vivement Monsieur J.P. Chante, Professeur du laboratoire CEGELY de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Il m'a fait l'honneur de présider la commission d'examen. Je suis heureux de lui témoigner ma profonde gratitude.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Y. B Taarit, Directeur de recherche du CNRS, qui a suivi de près mes activités de recherche. J'ai été très sensible à ses remarques et recommandations. Il m'a permis par ses critiques et ses jugements d'améliorer ce travail qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir bien voulu être rapporteur de ce travail, et de participer à mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur P. Lang, professeur de l'Université Technique de Budapest, d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et de participer à mon jury de thèse.

Je remercie Monsieur J.C. Bureau, professeur à l'INSA de Lyon, son assurance profonde et sincère qui m'a permis de travailler dans des conditions très calmes pendant mon séjour en France.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur J-M. Letoffé pour l'aide précieuse qu'il m'a apporté du cours de cette étude et pour avoir bien voulu participer du jury..

La direction de ce travail, en France, a été assurée par Mme Z. Sassi, Maître de conférences à l'INSA de Lyon. Je voudrais la remercier pour son aide pendant mes travaux, particulièrement sa sensibilité pour m'avoir aidé à surmonter des périodes difficiles et son amitié qui m'a touché énormément.

Je tiens à remercier à Monsieur F. Réti pour la direction des travaux effectuée en Hongrie. J'ai été sensible à ses commentaires et ses suggestions.

SOMMAIRE

SOMMAIRE *1*

INTRODUCTION *3*

Chapitre 1

THEORIE DES CAPTEURS CHIMIQUES SEMI-CONDUCTEURS *7*

Chapitre 2

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE *27*

Chapitre 3

TECHNIQUES DE SYNTHESE ET D'ANALYSE DES COUCHES MINCES ET/OU EPAISSES *73*

Chapitre 4

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS *87*

1ère Partie: Elaboration et caractérisation de WO_3 et WO_3/TiO_2 *89*

2ème Partie:Interaction des couches WO_3 et WO_3/TiO_2 avec NO_2 *121*

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES *143*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES *147*

INTRODUCTION

Avec le développement industriel et l'expansion du marché de l'automobile, la pollution atmosphérique ne pouvait que s'amplifier. En effet, en 1901, il y avait 3000 voitures en circulation dans le monde. En 1988, le parc mondial a été estimé, véhicules utilitaires compris à 259 millions. Les transports routiers sont considérés comme l'une des sources principales de la pollution atmosphérique. Ils contribuent d'une façon importante à la dégradation de la qualité de l'air par leurs émissions qui contiennent du monoxyde de carbone (CO), des hydrocarbures imbrûlés (HC) et des oxydes d'azote NOx auxquels s'ajoutent des composés soufrés (H_2S et SO_2) et des particules de carbone dans le cas des moteurs diesel. La protection de la santé publique et de l'environnement justifient la nécessité de réduire les émissions des voitures à un niveau le plus bas possible. Ainsi des normes ″antipollution″ ont été élaborées et adoptées par de nombreux pays.

Il a été établi que 40 à 60% des NOx présents dans l'air urbain proviennent des émissions du trafic automobile. Afin de réduire ce polluant, les efforts ont porté initialement sur l'amélioration de la qualité des carburants et l'optimisation des procédés de combustion. Plus récemment, et devant le renforcement de la législation relative aux émissions polluantes, les mesures précédentes se sont avérées insuffisantes et la mise en place de technologies de traitement et de contrôle des gaz émis s'est imposée comme une nécessité absolue.

Dans l'état actuel des techniques automobile, le post traitement catalytique des gaz d'échappement est nécessaire pour atteindre les niveaux exigés. Pour les moteurs à essence des catalyseurs dits "trois voies" ont été mis au point. Ces catalyseurs, essentiellement à base de métaux précieux (Pt/Rh, Pd/Rh, ou Pt/Pd/Rh) déposés sur une alumine modifiée par de nombreux ajouts sont capables d'éliminer en une seule étape et avec une bonne efficacité les trois principaux polluants (CO, NOx, et HC). Cette élimination simultanée exige la maîtrise de l'injection de façon à conserver des mélanges air/essence proche de la stœchiométrie.

Les catalyseurs utilisés pour la dépollution des moteurs à essence sont inefficaces pour éliminer les oxydes d'azote contenus dans les gaz d'échappement des moteurs Diesel classiques fonctionnant en mélange pauvre, c'est à dire contenant un fort excès d'oxygène. La tendance actuelle étant l'utilisation de moteurs en régime pauvre aussi bien pour les véhicules essence que Diesel. La catalyse hétérogène doit relever le défi d'élaborer un catalyseur capable de réduire les oxydes d'azote en présence d'un fort excès d'oxygène. Plusieurs voies peuvent être envisagées :

- décomposition catalytique des NOx
- réduction du NOx par le charbone ou par les suies des gaz d'échappements des moteurs Diesel
- réduction sélective par des réducteurs présents ou ajoutés aux gaz d'échappement

Le développement des composés à structure complexe permet actuellement d'assurer, à l'aide de semi-conducteurs, diverses fonctions de la technologie et de l'électronique moderne : amplification, communication, automatismes, calculs etc.

Les capteurs de mesure en continu de la concentration d'une espèce chimique dans un mélange gazeux connaissent un développement important, plus particulièrement lié au contrôle des combustions avec la double motivation d'économie d'énergie et de réduction de

la pollution atmosphérique. De nombreux capteurs de composition des gaz concernent des molécules consommées ou produites lors de l'oxydation des combustibles fossiles : O_2, CO, CO_2, H_2O, SO_2, SO_3, NOx, CHx, …

Les capteurs de composants gazeux subissent aussi une évolution marquante dans leurs caractéristiques, en particulier, avec le développement des capteurs dit « tout solide » qui présentent de nombreux avantages : réalisation simple, miniaturisation, utilisation de techniques propres à la micro-électronique, coût de fabrication souvent peu élevé, grande sensibilité, alimentation basse tension.

En premier, les capteurs d'électrolyte solide, trouvent de très nombreuses applications dans des secteurs d'activité variés : métallurgie, agro-alimentaire, domaine biomédical ….

Les capteurs catalytiques et les capteurs chimiques à base d'oxydes ou mélange d'oxydes sont à l'heure actuelle particulièrement étudiés en raison de leurs applications dans différents domaines en particulier dans l'industrie automobile et leur coût de fabrication raisonnable. On les utilise pour analyser ou contrôler les gaz combustibles. Le sujet global porte donc sur l'étude de semi-conducteurs à base d'oxydes ou mélange d'oxydes contenant des cations multivalents sur des supports d'alumine, céramiques ou traités à température élevée. Ce sont des couches épaisses, d'épaisseur d'environ 100 à 200 μm, préparées par la méthode « screen printed » ou « technologie des couches épaisses ». A cause de ses propriétés semi-conductrices et électriques, le trioxyde de tungstène a été choisi comme matériau de dépôts pour la réalisation des capteurs de composition chimique de gaz.

Les capteurs que nous proposons d'étudier sont à base de trioxyde de tungstène ou de mélange d'oxydes (WO_3/TiO_2) sur alumine prévus pour détecter principalement NO_2 dans l'entourage du moteur du véhicule en fonctionnement. La température de fonctionnement de ces capteurs est comprise entre l'ambiante et 500°C. Ce domaine de température correspond à celui qu'on rencontre dans le pot d'échappement d'une voiture ou plus exactement dans le pot catalytique.

Le capteur conditionne la saisie de l'information, il doit être sensible, stable et très souvent sélectif. D'autre part, leur multiplication dans les réseaux de mesure et leur utilisation en grand nombre exigent leur fabrication à très faible coût. Il est évident que l'élaboration et l'état de surface des dépôts destinés à cet usage, doivent être choisis et contrôlés avec le pus grand soin.

Nous avons donc décidé d'aborder l'étude de la formation des couches de trioxyde de tungstène et de dioxyde de titane sur alumine avec le regard du chimiste. Nous avons développé à cet effet dans un premier temps, une approche structurale (et si possible thermodynamique) des phénomènes qui se produisent dans les composés de dépôt et à leur surface.

Ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres :

Le chapitre 1 regroupe des rappels fondamentaux de la théorie des capteurs chimiques de semi-conducteurs et donne un aperçu global sur chaque notion intervenant dans la formation de couches minces, épaisses ou semi-épaisses. Nous décrivons théoriquement le phénomène d'adsorption et de chimisorption : phénomène à l'origine de la formation de tout dépôt. Le principe de fonctionnement des capteurs en dépend.

Le chapitre 2 est consacré à une synthèse bibliographique concernant le trioxyde de tungstène et l'action du mélange WO_3/TiO_2 à la surface d'un substrat d'alumine. Nous avons défini le capteur, son rôle, ses caractéristiques et les conditions de sa réalisation. Nous avons aussi discuté la chimie de l'azote et des oxydes d'azote et présenté leur intérêt du point de vue du développement industriel et leur dangers pour la vie humaine, végétale et environnementale.

Dans *le chapitre 3*, nous présentons succinctement les techniques d'analyse que nous avons utilisées pour caractériser ces dépôts. Nous présentons les techniques d'élaboration que nous avons adoptées pour préparer les matériaux de base. Nous mettons l'accent sur l'importance des conditions expérimentales et l'influence de certains paramètres sur le procédé sol-gel.

Le chapitre 4 est subdivisé en deux parties :

Dans la première partie, nous regroupons l'ensemble des résultats expérimentaux concernant à la fois la méthode de synthèse des matériaux de base (WO_3, WO_3/TiO_2) pour capteurs, ainsi que les analyses obtenues par différentes techniques. La seconde partie est consacré à l'emploi de tels matériaux comme capteurs, et leur réaction vis-à-vis du gaz à détecter (NO_2). Enfin, une discussion des résultats obtenus en fonction des caractéristiques des matériaux et des théories en vigueur complétera le chapitre.

CHAPITRE 1

THEORIE DES CAPTEURS CHIMIQUES SEMI-CONDUCTEURS

Le progrès réalisé dans l'élaboration de nouveaux matériaux et l'appui des technologies de pointe ont largement contribué au développement de différents types de capteurs pour des applications très variées. Les capteurs conditionnent la saisie de l'information, ils doivent être sensibles, stables et très souvent sélectifs. D'autre part, leur multiplication dans des réseaux de mesure et leur utilisation en grand nombre exigent leur fabrication à très faible coût.

Actuellement, la recherche de capteurs est un domaine qui ne cesse de se développer. Parmi ceux-ci, les capteurs chimiques ont leur importance dans l'industrie, d'autant plus que l'environnement et la pollution constituent, à l'heure actuelle, la préoccupation majeure de la société mondiale. Nous citons à titre d'exemple les capteurs pour :

- L'optimisation des processus de combustion par analyse des gaz dégagés.
- La détection des gaz nocifs (NO, CO, etc...) se trouvant dans l'atmosphère.

Les capteurs chimiques à base d'oxydes semi-conducteurs transforment un état chimique en signal électrique. L'état chimique signifie une concentration, une pression partielle, une activité thermodynamique d'un gaz donné... Lors du processus de fonctionnement, le gaz étudié s'adsorbe sur la surface et entre en interaction avec le matériau du capteur. Les charges de l'adsorbant ou de l'adsorbât se déplacent, il s'ensuit un changement de la résistance du matériau solide. Ce changement est proportionnel à l'état chimique du gaz à contrôler. Ce changement de résistance dépend aussi de la température, de l'écart entre la composition de l'oxyde semi-conducteur et le rapport stœchiométrique, et de la contamination ou dopage. Parmi ces trois paramètres, c'est la température que l'on peut manipuler le plus facilement lors de l'application des capteurs.

Un semi-conducteur est particulièrement sensible à des charges de surface. L'échange d'électrons entre le gaz détecté et le matériau du capteur est responsable du changement de la résistance de ce dernier. Dans ce qui suit nous allons discuté des phénomènes d'adsorption et des mécanismes de conduction des oxydes semi-conducteurs.

1.1 HISTORIQUE

1.1.1. MODELE DE DRUDE - LORENTZ (1905)

Drude et Lorentz ont supposé que les électrons de valence des atomes dont le potentiel d'ionisation est peu élevé, étaient totalement délocalisés dans tout le volume du métal.

1.1.2. MODELE DE SOMMERFELD (1928)

Les électrons de conduction remplissent par valeurs croissantes les niveaux énergétiques quantifiés de la boite de potentiel que constitue le bloc de métal, à raison de deux électrons à spin antiparallèle par état (principe de Pauli). Le niveau occupé le plus élevé (à 0 K) est le niveau de Fermi (E_F).

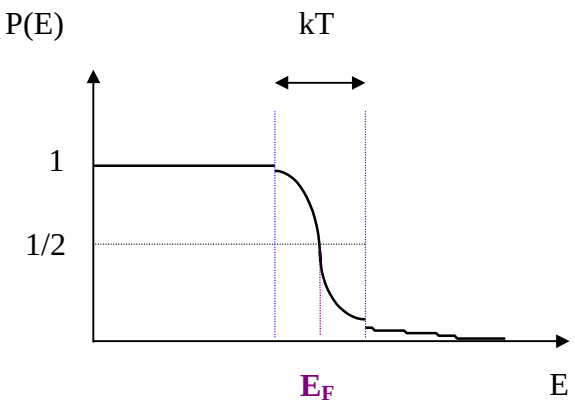


Figure 1.1 : Evolution en fonction de l'énergie de la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie

1.1.3. MODELE DE BANDES (BLOCH - BRILLOUIN 1930)

Dans les deux modèles précédents les interactions entre les électrons de conduction sont supposées négligeables. La prise en compte de ces interactions conduit au modèle de bandes qui, en fait s'applique à tous les solides. Dans un diagramme énergétique, les énergies possibles pour les électrons sont celles des bandes (occupées ou non) de largeur finie, dites bandes permises. Ces bandes sont séparées par des bandes énergiquement inaccessibles pour les électrons, elles sont dites interdites. Une justification intuitive de cette notion peut être donnée dans le cadre du modèle des orbitales moléculaires.

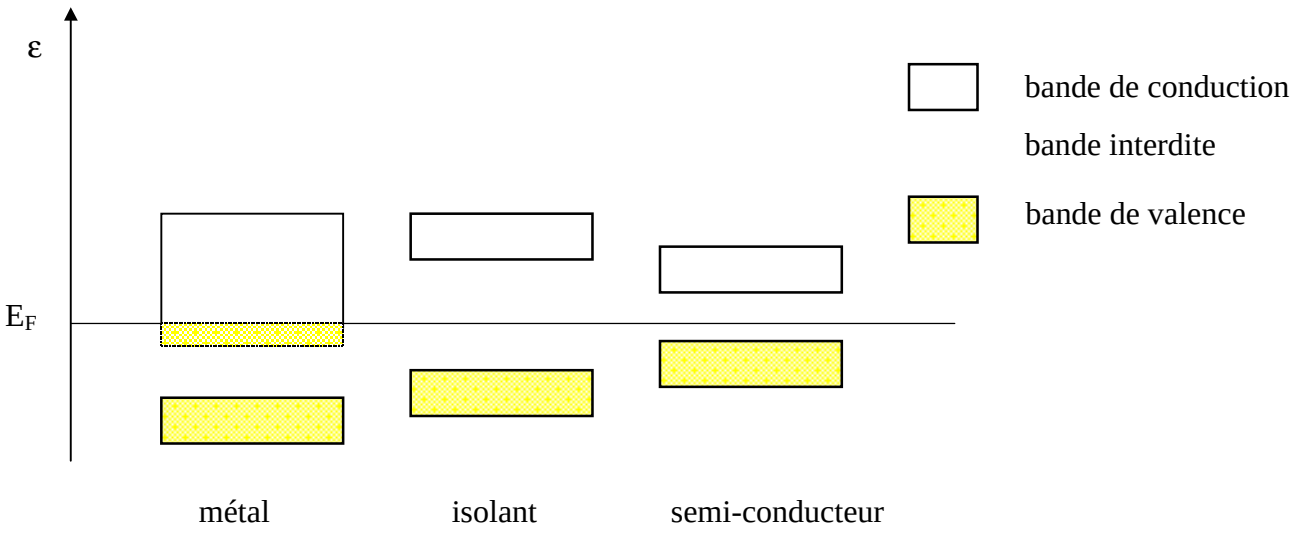


Figure 1.2 : Structure de bandes

1.2 LES SEMI-CONDUCTEURS

1.2.1. DEFINITION D'UN SEMI-CONDUCTEUR

Un cas intermédiaire intéressant est celui des semi-conducteurs. Ce sont en principe des isolants car on peut établir que les électrons de la couche de valence occupent complètement la bande permise d'énergie la plus élevée (bande de valence). Mais la distance séparant cette bande pleine de la première bande vide supérieure dans le diagramme énergétique (bande de conduction), c'est à dire la bande interdite de largeur E_g (gap), est faible alors qu'elle est notable pour les vrais isolants.

1.2.2. ORIGINE DES PROPRIETES CARACTERISTIQUES D'UN SEMI-CONDUCTEUR

Il en résulte que les semi-conducteurs, isolants à 0 K deviennent conducteurs (tableau 1.1) lorsque la température augmente, par passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Cette conductibilité qui augmente avec la température est dite conduction intrinsèque du semi-conducteur.

Il est possible de diminuer fortement le résistance intrinsèque d'un semi-conducteur en lui incorporant une dose d'impuretés : dopage du semi-conducteur. Les propriétés caractéristiques d'un semi-conducteur sont donc dues à l'agitation thermique, aux impuretés, aux défauts dans le réseau et au défaut de stœchiométrie (écart % à la composition chimique nominale).

matériaux	bons conducteurs	semi-conducteurs	isolants
ρ (Ω.cm)	$\approx 10^{-6}$	10^{-2} - 10^{9}	$\approx 10^{14}$ - 10^{19}

Tableau 1.1 : Classement des matériaux selon la résistivité

1.3 STRUCTURE DE BANDE ET NIVEAU DE FERMI

Un matériau semi-conducteur se caractérise par sa structure de bande. La bande de valence correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons. La bande de conduction est définie comme le premier niveau énergétique au dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités. La largeur de la bande interdite (gap) représente l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour qu'il passe de la bande de valence à la bande de conduction. Pour un semi-conducteur parfait à T = 0 K, la bande de conduction est entièrement vide. La distribution des électrons sur les différents niveaux énergétiques est donnée par la fonction de Fermi, qui dans les conditions d'équilibre thermique s'écrit :

$$f = [1 + \exp ((E-E_F)/ kT)]^{-1}$$

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

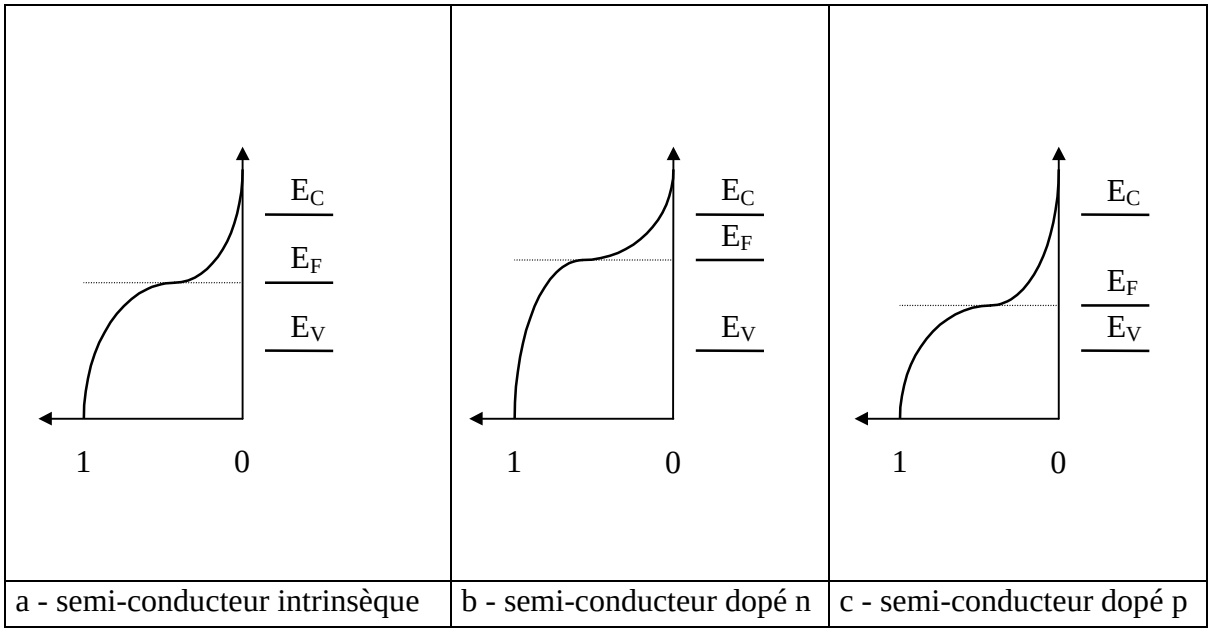
E_F : "niveau de Fermi" correspond au niveau d'énergie où l'on a la même probabilité de trouver un état vide ou occupé.

Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque parfait, E_F se situe au milieu de la bande interdite (figure 1.3a). En réalité, les matériaux semi-conducteurs sont dopés soit naturellement à cause d'un certain nombre d'imperfections (impuretés, vacances, atomes interstitiels, dislocations) au cours de leur élaboration , soit intentionnellement. Le dopage consiste à introduire des électrons supplémentaires par substitution d'atomes.

Supposons qu'on substitue des atomes de valence n (par ex. silicium - 4) par des atomes de valence n+1 (phosphore - 5). Sous l'application d'un champ électrique, ces électrons vont facilement migrer vers des niveaux d'énergie supérieure, assurant la conduction électrique. De la même manière, on peut considérer que les vacances en oxygène dans un oxyde semi-conducteur agissent comme des donneurs d'électrons. La non stœchiométrie (due par exemple à un excès d'ions métalliques) induit une conduction par les électrons. Ces semi-conducteurs sont notés de type n (les porteurs majoritaires sont des charges négatives). L'ajout de ces électrons supplémentaires provoque un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction (figure 1.3a).

Si par contre, aux atomes de valence n (silicium - 4), on substitue des atomes de valence n-1 (bore - 3), on crée des matériaux accepteurs d'électrons. On parle de génération de trous dans la bande de valence. Ces matériaux sont notés p. Dans ce cas le niveau de Fermi se situe près de la bande de valence (figure 1.3.c).

Sur ces trois figures sont présentés la distribution de Fermi et le diagramme de bandes. L'amplitude de ces déplacements est fonction de la concentration en donneurs ou accepteurs.



a - semi-conducteur intrinsèque	b - semi-conducteur dopé n	c - semi-conducteur dopé p

Figure 1.3 : Diagramme de bandes et distribution de Fermi dans les semi-conducteurs intrinsèques et dopés

Cette variation de la position du niveau de Fermi en fonction de la nature des impuretés (ou des dopants) et de leur densité, est un fait important car des réactions d'oxydation ou de réduction sur des oxydes semi-conducteurs vont entraîner un changement du niveau de Fermi qui se traduira par une variation de la résistance électrique du semi-conducteur.

1.4 ADSORPTION

Pour expliquer de telles interactions, il est nécessaire d'imaginer la simple fixation d'une molécule de gaz sur le solide. Cette molécule fixée pourra conserver un caractère neutre vis-à-vis de son support ou réagir avec lui.

G ---------- solide 1 ⇔ G ---------- solide 1	G ---------- solide 1 ⇔ G ---------- solide 1 → ---------- solide 2
absorption - désorption	absorption - désorption réaction

En ce qui concerne le phénomène d'adsorption, on peut distinguer deux étapes ayant un caractère réversible (la physisorption et la chimisorption). Ces deux processus sont successifs et sont bien évidemment contrôlés par les conditions thermodynamiques. La chimisorption met en jeu des transferts d'électrons du solide vers le gaz ou du gaz vers le solide.

G				G^+		G^-
----------	⇔	----------	⇔	--------	ou	--------
solide	physisorption	G+solide	chimisorption	S^-		S^+

1.5 ISOTHERME D'ADSORPTION EN MONOCOUCHES LOCALISEES

La molécule adsorbée se fixe sur un site qui devient un centre actif. La surface du solide est alors formée d'un réseau d'espèces réagissantes et identiques (S). On peut donc formuler l'adsorption comme une réaction chimique ($G + s \Rightarrow G\text{-}s$). G-s apparaît comme une nouvelle espèce et on a alors une solution de G-s dans S. La thermodynamique permet de trouver l'équation de l'isotherme. Dans l'hypothèse d'une solution idéale, la loi d'action de masse à l'équilibre s'écrit : $K = [G\text{-}s] / ([s].P)$.

Si S est le nombre de sites libres et si S_0 est le nombre total de sites, la fraction de sites occupés ou degré de recouvrement de la surface est donnée par :

$$\theta = (S_0 - S) / S_0 = [G\text{-}s] \qquad [s] = S / S_0 = 1 - \theta$$

$$KP = \theta / (1 - \theta) \qquad \theta = KP / (1 + KP)$$

En présence de plusieurs gaz, il faut tenir compte de l'adsorption des différents gaz sur un même site. La relation générale s'écrit alors :

$$\theta_A = K_A P_A / (1 + K_i P_i)$$

1.6 LES EQUILIBRES DE CHIMISORPTION

La chimisorption implique des transferts électroniques dans les phénomènes d'adsorption et cela nous a conduit à différencier l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Pour mieux comprendre ce phénomène électrique de surface, on doit faire appel à certaines propriétés électroniques dans le matériau solide. Il suffit en fait de définir et de localiser le niveau de Fermi du matériau. Le niveau de Fermi est représentatif de l'énergie qu'il faut fournir au solide pour en extraire un électron et l'amener à l'infini. On conçoit aisément qu'il est plus facile d'extraire un électron d'un matériau de type n riche en électrons que d'un matériau de type p riche en trous d'électrons.

1.6.1. ASPECT ELECTRONIQUE DES EQUILIBRES DE CHIMISORPTION

Soit un semi-conducteur SC (phase I) en contact avec une phase gazeuse (phase II). De point de vue électronique, le matériau SC est caractérisé par son niveau de Fermi E_F et ses porteurs libres (électrons ou trous d'électrons) qui proviennent de l'ionisation de ses impuretés de type donneurs (D) ou accepteurs (A).

$$D \quad \Rightarrow \quad D^+ + e^-$$

$$A \quad \Rightarrow \quad A^- + h^+$$

En ce qui concerne le gaz, les niveaux énergétiques sont discrets, ils sont repérés par un potentiel d'ionisation I si le gaz est susceptible de céder un électron, ou par une affinité électronique A si le gaz est susceptible d'accueillir des électrons.

E, I et A s'identifient à des potentiels chimiques. Le contact physique est décrit simplement par le phénomène de physisorption.
Supposons que : $E_F > A$
Cela signifie que l'affinité du gaz pour les électrons est plus grande que celle du SC, il est donc plus facile d'extraire un électron du SC que d'ioniser la molécule du gaz adsorbée. La condition d'équilibre ($E_F = A$) est obtenue par un transfert d'électrons du SC vers le gaz. Cette situation est plus probable avec un matériau de type n pour lequel : E_F (n) > E_F (p)

Ce transfert de charge s'accompagne d'une apparition de charges dans les deux phases.

$$G\text{-}s + e^- \quad \Rightarrow \quad (G\text{-}s)^-$$

$$D \quad \Rightarrow \quad D^+ + e^-$$

La diminution du nombre de porteurs libres (e^-) dans le SC contribue alors à faire baisser le niveau de Fermi jusqu'à $E_F = A$. Dans la phase gazeuse, toute la charge négative se répartit sur la très faible épaisseur de la couche adsorbée G-s. Dans le semi-conducteur la répartition de la charge positive va dépendre de la concentration volumique N_D en impuretés de type donneur. En effet pour n molécules de gaz ionisées par unité de surface, il faudra utiliser n électrons du SC. Ces électrons proviennent de n atomes donneurs ionisés. On suppose que $N_D = N_D^+$.

Ces n atomes donneurs ionisés D^+ constituent la charge positive dans le volume :

$$V = S.\delta = \delta$$

si S = une unité de surface et δ représente la profondeur de la zone concernée.

$N_D^+ = n / V = n / \delta$ fi $\delta = n / N_D^+ = n / N_D$

δ sera d'autant plus grand que N_D sera petit.

Ainsi sur une épaisseur, il n'y aura plus aucun porteur libre et cette zone appelée zone de charge d'espace ou zone de déplétion ne pourra plus intervenir dans la conduction électrique du matériau. La figure 1.4 représente ces processus. Wk correspond au travail d'extraction de l'adsorbant, A et I représentent respectivement l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique de l'adsorbat.

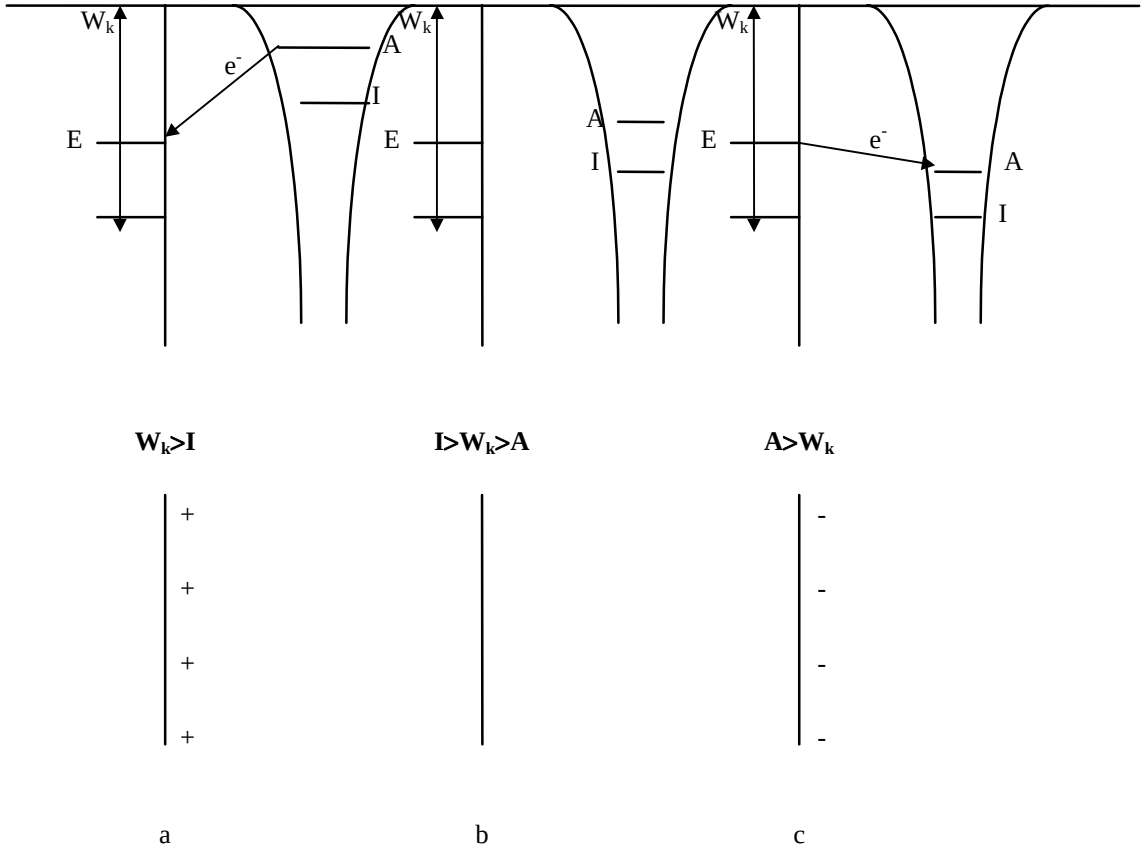


Figure 1.4 : Formation des couches d'adsorption des différents types de charges

Quand l'énergie d'ionisation de l'adsorbat est plus petite que le travail d'extraction de l'adsorbant, l'électron peut sauter de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant (a).

Quand l'affinité électronique de l'adsorbat est plus grande que le travail d'extraction de l'adsorbant, c'est la surface qui cède des électrons à l'adsorbat (c)

Quand le travail d'extraction de l'adsorbant est compris entre l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation de l'adsorbat, les deux processus peuvent se dérouler (b).

1.6.2. EVOLUTION DES PROPRIETES ELECTRIQUES D'UN MATERIAU EN PRESENCE D'UN GAZ

Nous venons de voir que la chimisorption d'un gaz de type accepteur comme l'oxygène contribuait à rendre isolante la surface du matériau sur une épaisseur δ. En terme de conduction électrique, cette situation peut se schématiser par deux résistances en parallèle. On parlera de conductivité de surface et de conductivité de volume.

Le matériau utilisé est rarement monocristallin, il est généralement formé de grains connectés entre eux par un col de frittage. La dimension de ce col va jouer un rôle important sur la conductivité du matériau.

Dans cette zone particulière la section de passage peut être étroite et proche de δ. Dans le cas où le diamètre du col est $D = 2\delta$, il n'y a plus aucun passage du courant électrique. Un tel matériau sera particulièrement sensible à l'action de l'oxygène ou d'un gaz réducteur, consommateur de cet oxygène (CO par exemple).

Une caractéristique très importante de l'adsorption est que le processus peut être empêché ou non. Cela veut dire que pour se dérouler, le processus a besoin d'une énergie d'activation ou pas [**1**]. La physisorption n'est jamais empêchée énergiquement. Par contre, la chimisorption est en général empêchée par apport d'énergie. La cause en est que, lors de la modification de la structure électronique, le travail nécessaire pour briser les liaisons d'origine, peut élever une barrière entre l'état libre et l'état adsorbé de la molécule. A basse température, cette barrière potentielle peut être beaucoup plus élevée que l'énergie thermique moyenne, ainsi la chimisorption ne peut pas se manifester. Par contre en augmentant la température, correspondant à la distribution de Boltzmann, le nombre de molécules dont l'énergie est suffisamment élevée pour surmonter la barrière augmente exponentiellement. Donc le nombre de molécules chimisorbées sur la surface augmente, et à une température assez élevée la chimisorption se manifestera sans barrière.

1.7 CAS GENERAL DES OXYDES SEMI-CONDUCTEURS

A cause de leurs caractéristiques spéciales, nous avons décidé de discuter le cas des oxydes semi-conducteurs (cas de nos échantillons). Ce sont des compositions créées par des éléments métalliques ou semi-conducteurs avec des oxygènes. C'est à cause du caractère ionique de ces compositions et des défauts ponctuels du cristal, que leurs caractéristiques sont différentes de celles des semi-conducteurs normaux [**2**]. Dans ces semi-conducteurs la taille de la bande interdite est plus grande et à basse température ils sont isolants. Cinq classes de défauts ponctuels peuvent exister :

① Défauts atomiques naturels (natural defect) : - lacunes ou vacances
- atomes en position interstitielle

② Atomes étrangers dans le réseau

③ Défauts électroniques (après l'ionisation des défauts neutres) :
- les électrons quasi-libres
- les trous quasi-libres

④ Les polarons

⑤ Les phonons

Les défauts atomiques peuvent être neutres ou chargés, mais le cristal est toujours neutre, donc le nombre de charges positives est égal au nombre des charges négatives.

1.8 FORMATION ET IONISATION DES DEFAUTS ATOMIQUES

Voyons ce qui se passe dans un oxyde semi-conducteur stœchiométrique (où le rapport des éléments métaux et oxygène est 1) désigné par MO, sous l'influence des défauts du cristal. Si un atome étranger (possédant un électron de valence de plus que M) remplace l'ion métallique du cristal, alors l'un des électrons de l'atome étranger (F_M**)** ne sera pas en liaison. Donc la charge positive de F_M sera de +1 par rapport à celui de M et cette charge perturbe le potentiel du réseau périodique (Figure 1.5a).

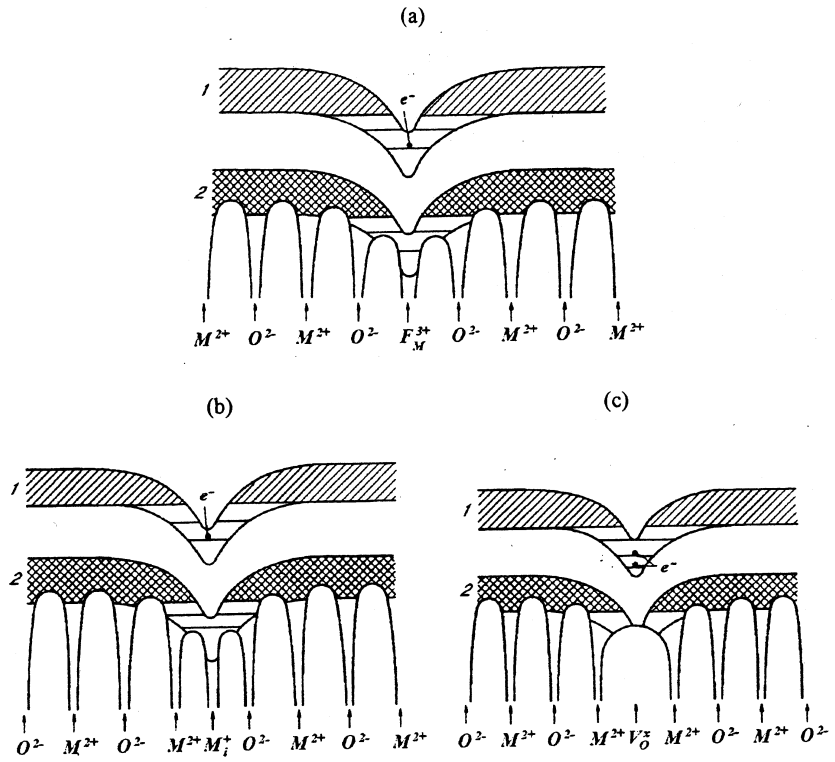


Figure 1.5 : Déformation du potentiel périodique du réseau causé par les défauts ponctuels, 1 - bande de conduction, 2 - bande de valence

L'électron reste dans le piège de F_M sur un niveau d'énergie situé sous la bande de conduction, c'est le niveau donneur E_D.

De la même manière, c'est sur un niveau d'énergie sous la bande de conduction qu'un électron se manifeste quand un atome interstitiel M_i ou une vacance d'oxygène V_O se trouve dans le réseau. Des niveaux donneurs se forment à cause de ces défauts, le semi-conducteur est donc de type n.

Quand l'électron est excité et passe de ce niveau donneur vers la bande de conduction, le défaut ponctuel sera ionisé comme suit :

$$F_M \Rightarrow F_M^+ + e^-$$

$$M_i \Rightarrow M_i^+ + e^-$$

$$V_O \Rightarrow V_O^+ + e^-$$

ou $$M_i^+ \Rightarrow M_i^{++} + e^-$$

$$V_O^+ \Rightarrow V_O^{++} + e^-$$

Supposons que dans le cristal MO il n'y a que des défauts de type donneurs, on les note D. La figure 1.6a montre la formation du niveau d'énergie donneur dans la structure de bande. A la température de T > 0 K, une partie des défauts donneurs peut s'ioniser selon la réaction suivante : $D \Rightarrow D^+ + e^-$

L'ionisation dépend de l'énergie d'ionisation des défauts donneurs, donc de la distance énergétique entre le fond de la bande de conduction (E_C) et l'énergie du niveau donneur (E_D) et de la température. Selon la loi de l'action des masses, ces réactions peuvent être écrites plus simplement : $[D^+]\, n = K_d\, [D]$

où [D] est la concentration des donneurs, n est la concentration des électrons qui se trouvent dans la bande de conduction. La constante d'équilibre K_d varie en fonction de l'énergie d'ionisation des donneurs E_d et de la température selon la loi suivante :

$$K_d = \text{const} \,.\, \exp(-E_d / kT)$$ k est la constante de Boltzmann

Si à la place de M il y a un atome étranger (F_M) possédant un électron de moins sur sa bande de valence par rapport à M ou en cas de l'absence de M (V_M), le défaut de cristal peut devenir une charge négative. Quand l'électron de la bande de valence de M s'excite, alors en tombant peut rester dans le piège d'un défaut, il sera lié moins fortement que les électrons de la bande de valence, et il sera sur un niveau d'énergie au-dessus de la bande de valence, ce niveau correspond au niveau accepteur (figure 1.6b). Le défaut se conduit donc comme un accepteur, ainsi le semi-conducteur est du type p. Quand l'électron de la bande de valence s'excite et passe sur le niveau accepteur, c'est un trou positif (h^+) qui se forme dans la bande de valence :

$$F_M \Rightarrow F_M^- + h^+$$

$$V_M \Rightarrow V_M^- + h^+$$

ou $V_M^+ \Rightarrow V_M^{++} + e^-$

Supposons que dans le cristal MO il n'y a que des défauts de type accepteurs, on les note A. La figure 1.6.b montre la formation du niveau d'énergie accepteur dans la structure de bande. A la température de T > 0K, une partie des défauts accepteurs peut s'ioniser selon la réaction suivante :

$$A \Rightarrow A^- + h^+$$

On peut écrire l'équation générale selon la loi de l'action des masses :

$$[A^-]\,[h^+] = K_a\,[A]$$

où [A] signifie la concentration des accepteurs et $[h^+]$ signifie la concentration des trous dans la bande de valence. La constante d'équilibre K_a dépend de l'énergie d'activation des accepteurs ($E_a = E_A - E_V$) et de la température :

$$K_a = \text{const} \cdot \exp(-E_a / kT)$$

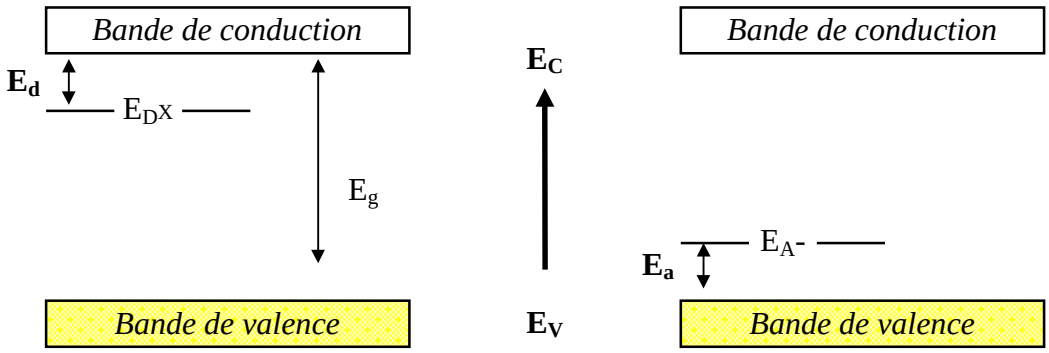


Figure 1.6 : Position des niveaux d'énergie dans la bande interdite
a - cas d'un niveau donneur
b - cas d'un niveau accepteur

1.9 MECANISMES DE CONDUCTION DES OXYDES SEMI-CONDUCTEURS

Dans l'oxyde semi-conducteur non dopé, la conduction électrique ou la formation des porteurs de charge peut se manifester de plusieurs manières.

1.9.1. CONDUCTION INTRINSEQUE

A la température 0 K, la bande de valence des semi-conducteurs est chargée totalement, leur bande de conduction est vide. A haute température, où l'énergie thermique kT correspond à l'énergie de la bande interdite, une partie des électrons de la bande de valence a une énergie suffisamment grande pour sauter à la bande de conduction à travers la bande interdite. Ce sont des électrons négatifs et des trous positifs qui sont responsables de la conduction. Dans les semi-conducteurs intrinsèques (ne contenant pas d'atomes étrangers), c'est seulement à cause de l'excitation thermique que les paires d'électrons-trous se manifestent, ainsi la concentration des électrons est identique à la concentration des trous [3].

$n_i = p_i = c \exp(-Eg / kT)$ où c est une constante, E_g est l'énergie de la bande interdite.

1.9.2. FORMATION DU DOMAINE DES CHARGES

Les charges négatives ou positives s'accumulent sur la surface de l'oxyde semi-conducteur. La concentration des porteurs de charges change dans le domaine surfacique de ce dernier et c'est une inclinaison des bandes qui se manifeste. Les charges négatives accumulées sur la surface créent un domaine de charges positives et inversement.

Selon le type du semi-conducteur, le domaine de charges surfaciques formé diminue ou augmente la résistance de l'oxyde semi-conducteur [**4**]. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, les porteurs de charges majoritaires sont des électrons, le domaine de charges négatives formé à la surface diminue et le domaine de charges positives augmente la résistance de l'oxyde.

1.9.3. CONDUCTIVITE GRACE AUX VACANCES D'OXYGENE

Dans les oxydes semi-conducteurs le rapport des éléments métaux et des atomes d'oxygène est différent du rapport stœchiométrique. A haute température, lors du processus de la réduction ou de l'autoréduction, les oxydes perdent des oxygènes laissant place à des vacances [**2**]. L'atome d'oxygène quitte le site cristallin pour la phase gazeuse.

$$O_O \quad \Rightarrow \quad V_O + 1/2\ O_{2(g)}$$

Seul les oxygènes de surface quittent le matériau, les vacances d'oxygène ne se manifestent donc que dans le domaine surfacique. Les vacances formées dans des conditions données sont capables de diffuser dans la masse. Dans la continuité du processus, une partie des vacances peut s'ioniser une ou deux fois, et peut fonctionner comme un niveau donneur [2].

La concentration et la mobilité des vacances d'oxygène dépendent de la nature et de la concentration des gaz en interaction avec l'oxyde semi-conducteur. Car la formation des vacances d'oxygène est un processus d'équilibre, leur concentration augmente proportionnellement avec la température et diminue avec une augmentation de la pression partielle de l'oxygène autour du capteur.

1.9.4. CONDUCTION IONIQUE

Dans le réseau contenant des défauts (vacances), les ions peuvent bouger sous l'influence d'un champ électrique [**6**]. La conductivité ionique dépend de la température.

$\sigma = c / kT \exp(-Q / kT)$,

où c est une constante qui dépend de la pression, Q est l'énergie d'activation.

1.9.5. MECANISME DE LA CONDUCTION DE HOPPING

Les électrons des niveaux localisés se trouvant dans la bande interdite sautent d'un atome à l'autre [**7**]. On peut considérer l'électron et le potentiel du réseau périodique déformé comme une quasi-particule qui s'appelle polaron. On définit la mobilité de cette particule par l'équation suivante :

$$\mu = \mu_0 \exp(-\Delta H_m / kT)$$

m_0 est une constante, ΔH_m est l'enthalpie d'activation du mouvement du polaron.

Dans un oxyde semi-conducteur, ce sont les cinq mécanismes cités auparavant, qui déterminent la conductivité électrique. On peut dire qu'en présence d'un gaz donné, quand la distribution des vacances de l'oxyde semi-conducteur est en équilibre, le rapport de la concentration des vacances dans le domaine surfacique et dans la masse est aussi en équilibre. La conduction électrique est en partie due au domaine surfacique, l'autre partie est due à la masse. Ceci est équivalent à deux résistances en parallèle.

Ainsi, si la concentration et la mobilité des vacances d'oxygène de la masse sont petites par rapport à celles du domaine surfacique, alors c'est le changement de la conductivité surfacique qui constitue le mécanisme dominant. Dans ce cas c'est la formation ou le changement du domaine de la charge surfacique qui cause le changement de la résistivité de l'oxyde semi-conducteur.

Par contre, si dans des conditions données, la mobilité des vacances d'oxygène est grande et leur concentration est importante, alors le changement de la concentration surfacique des vacances, grâce à leur diffusion, influe sur le changement de la concentration des vacances et la résistivité électrique dans la masse. Selon les cas, on peut ainsi classer les matériaux des capteurs chimiques selon le changement de leur résistance d'origine.

1.10 INFLUENCE DE LA COUCHE DU GAZ SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

La première étape des interactions entre la surface solide des oxydes semi-conducteurs et des gaz oxydants et/ou réducteurs est l'adsorption du gaz. En général, ce processus est suivi par la chimisorption. Les divers gaz selon de leur affinité électronique et de leur énergie d'ionisation se conduisent de diverses manières quand ils s'adsorbent sur la surface de l'oxyde semi-conducteur, comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précèdent.

Grâce à leur affinité électronique élevée, les gaz oxydants se comportent comme accepteurs. Ils s'adsorbent sur la surface comme ions négatifs, et ils créent un domaine de charges positives dans le domaine surfacique de l'oxyde semi-conducteur. Par exemple dans le cas de l'oxygène :

$$O_{2(g)} + 2\ e^- \quad \Rightarrow \quad 2\ O^-_{(ads)}$$

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, ceci entraîne la formation d'une couche de déplétion (figure 1.7a) et une augmentation de la résistivité [**8**].

Grâce à leur petite énergie d'ionisation, les gaz réducteurs se comportent comme donneurs. Ils injectent des électrons au matériau solide et ils s'adsorbent sur la surface comme en ions positifs. Ils créent ainsi un domaine de charges négatives dans le domaine surfacique de l'oxyde. Par exemple dans le cas du monoxyde de carbone :

$$CO_{(g)} \quad \Rightarrow \quad CO^+_{(ads)} + e^-$$

Dans un semi-conducteur du type n c'est une couche d'accumulation qui se manifeste sous l'influence des gaz réducteurs (figure 1.7.b), ce qui entraîne une diminution de la résistivité [**8**].

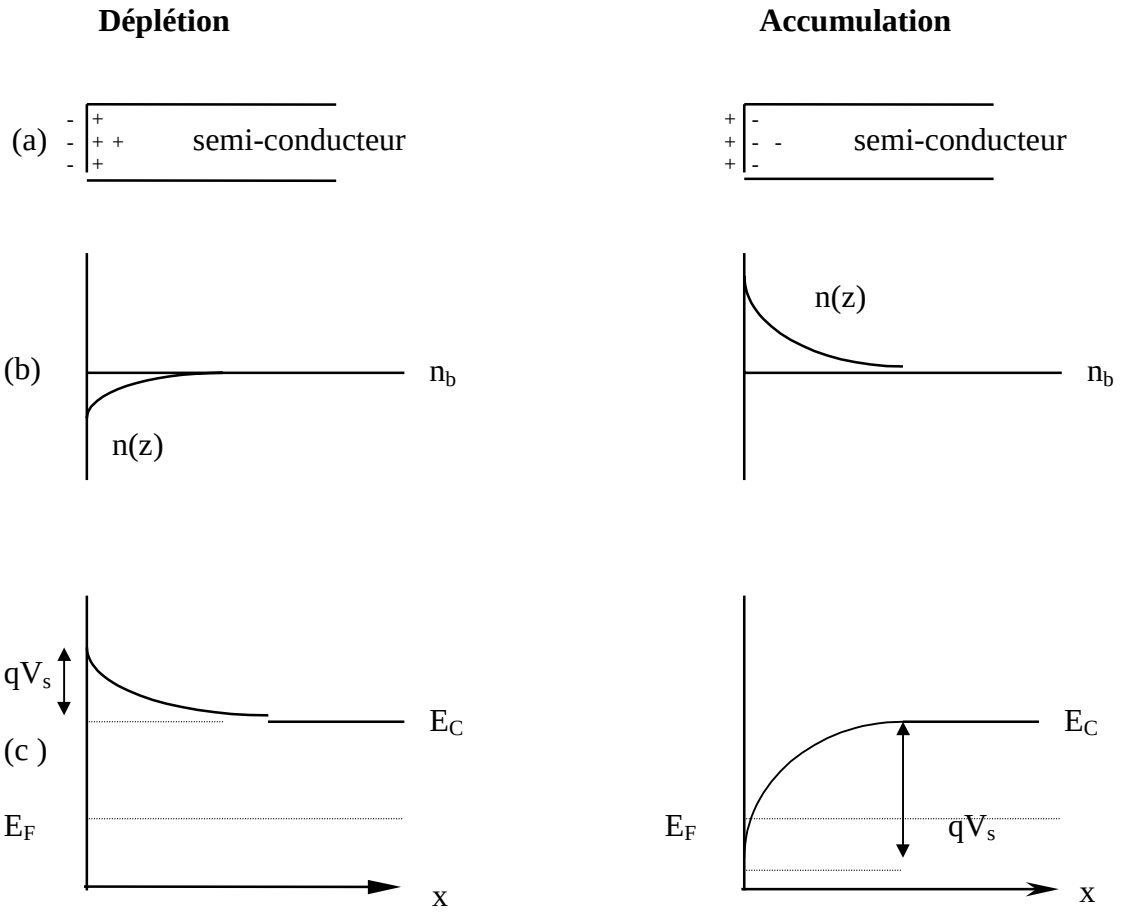


Figure 1.7 : Couche d'accumulation et de déplétion dans le cas d'un semi-conducteur de type n

a - distribution des porteurs de charges

b - distribution de la concentration des électrons n(z) dans la bande de conduction

c - diagramme de la structure de bande (n_b : concentration des électrons dans la masse,

V_S : potentiel surfacique ; E_C : fond de la bande de conduction,

E_F : niveau de Fermi

x : distance de la surface

C'est en parallèle avec la formation et la modification du domaine de charges que l'interaction entre les gaz chimisorbés et la couche surfacique peut se manifester.

Les gaz réducteurs sont capables d'enlever de l'oxygène du réseau et de créer des vacances d'oxygène [8]. Par exemple dans le cas du monoxyde de carbone, on obtient la réaction suivante :

$$CO + O_O \quad \Rightarrow \quad CO_{2(ads)} + V_O$$

Une partie des vacances d'oxygènes formée est capable de s'ioniser en mettant en liberté un ou deux électrons:

$$V_O \quad \Leftrightarrow \quad V_O^{+} + e^{-}$$

ou

$$V_O \quad \Leftrightarrow \quad V_O^{++} + 2e^{-}$$

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, ce processus diminue la résistance. Par contre l'oxygène est capable de réagir avec les vacances d'oxygène en les chargeant [9]. Les vacances ionisées récupèrent leurs électrons.

$$V_O^{++} + 2e^{-} + O_{ads} = O_O$$

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, ce processus augmente la résistance.
En présence d'un seul gaz, ce sont ces processus qui se manifestent. En présence de plusieurs gaz, ces processus sont plus compliqués. Les actions (effets) des gaz ne se superposent pas simplement mais il y a des effets de croisement. Il faut donc tenir compte des processus supplémentaires qui peuvent influencer la résistance :

- l'interaction entre les gaz et la surface solide
- l'interaction entre les composants du gaz dans l'espace du gaz (les réactions chimiques)
- l'interaction entre les gaz sur la surface solide.

CHAPITRE 2

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Pour répondre aux besoins en énergie des pays industrialisés ainsi que ceux en voie de développement, des quantités importantes de carburant fossile, fuels gaz ou charbon sont brûlées quotidiennement pour assurer le fonctionnement des installations industrielles, des moyens de transport et de production d'électricité. Il en résulte la formation d'une large gamme de polluants sous différentes formes ; liquide, solide ou gazeux. Parmi ces polluants, les oxydes d'azotes sont considérés comme l'un des plus nocifs pour les écosystèmes. Ils sont, par exemple, responsables en partie de la formation des pluies acides.

Il a été établi que 40 à 60% des NOx présents dans l'air urbain proviennent des émissions du trafic automobile, le reste provient des industries thermo-énergetiques.

Afin de réduire ce polluant, les efforts ont porté initialement sur l'amélioration de la qualité des carburants et l'optimalisation des procédés de combustion (i.e. modification de la chambre à combustion des moteurs). Plus récemment, et devant le renforcement de la législation relative aux émissions polluantes dans les pays développés, les mesures précédentes se sont avérées insuffisantes et la mise en place de technologies de traitement et de contrôle des gaz émis s'est imposée comme nécessité absolue.

Lors de cette étude, nous nous intéressons uniquement aux technologies de contrôle des gaz polluants faisant appel à des capteurs chimiques, nous dresserons dans ce chapitre, une synthèse bibliographique des travaux de recherches consacrés au développement de cet axe.

2.1 DEFINITION D'UN CAPTEUR

Le capteur est le dispositif qui, soumis à l'action d'une grandeur mesurables non électrique, présente une caractéristique de nature électrique qui est fonction de la mesure s = f(m).

Cette relation résulte dans sa forme théorique des lois physiques qui régissent le fonctionnement du capteur et dans son expression numérique de sa construction (forme, dimension), des matériaux qui le constituent et éventuellement de son environnement et de son mode d'emploi.

2.2 OXYDES SEMI-CONDUCTEURS

On utilise ici des matériaux qui présentent des variations de résistance électrique en fonction de l'atmosphère gazeuse dans laquelle ils sont placés. Le choix du matériau dépend en particulier de la nature du gaz à détecter.

Le cas le plus rencontré est celui de la détection de gaz réducteur dans l'air, donc en milieu oxydant. Pour cela, certains oxydes métalliques à caractères semi-conducteurs constituent des matériaux bien adaptés. En effet, ils ne présentent pas une résistance électrique trop grande pour que l'on puisse effectivement mesurer des conductivités électriques avec de l'instrumentation classique, mais cependant suffisamment élevée sous air pur à haute température pour garder une bonne sensibilité. Celle-ci dépend de l'écart de résistance lorsque l'on passe de l'air pur à l'air pollué. On utilise dans ce cas des oxydes métalliques semi-conducteurs de type n dans lesquels les porteurs majoritaires sont des électrons. L'adsorption d'un gaz réducteur (donneur d'électrons) conduit alors à une augmentation de la conductivité électrique. Inversement, un semi-conducteur type p sera utilisé pour la détection d'un gaz oxydant. Dans les deux cas, ce transfert de charge nécessite l'ionisation du gaz au contact du matériau et ceci justifie le choix de matériaux présentant une grande activité catalytique.

Les oxydes métalliques utilisés doivent leurs propriétés semi-conductrices à la présence dans leur réseau cristallin de défauts ponctuels plus ou moins ionisés. Ces oxydes présentent alors un écart de stœchiométrie *x* qui implique des écritures MO_{1-x}, $M_{1+x}O$, MO_{1+x}, $M_{1-x}O$ (M = métal et O = oxygène), selon la nature des défauts prédominants. Par réaction avec un gaz oxydant ou réducteur, l'oxyde du réseau peut évoluer par augmentation ou diminution de la valeur de *x*. Comme pour la chimisorption d'un gaz, une telle interaction modifie les propriétés électriques du matériau.

D’autres phénomènes résultants de l’interaction entre ces matériaux et une phase gazeuse peuvent aussi contribuer à des variations de conductivité électrique dans ces matériaux. Ceci constitue à la fois une richesse pour leur emploi en tant que capteur de gaz, mais souligne aussi la difficulté que l’on rencontre pour maîtriser leur développement technologique.

2.3 OXYDES D’AZOTE

2.3.1. ORIGINES DES OXYDES D'AZOTE

75% de la quantité de NOx, se trouvant dans l’atmosphère est produite par les sources humaines. Les oxydes d’azote nocifs sont généralement générés par les procédés de combustion utilisés dans les sources stationnaires (centrales électriques, crématoires de déchets, chauffage au charbon, fours industriels, production d’engrais…..) et les sources en mouvement (systèmes de transport).

Les gaz d’échappement contiennent des produits provenant de la combustion incomplète comme les suies ou le monoxyde de carbone. La présence d’azote lors de la combustion conduit à la formation de différents oxydes d’azote, dont 95% existent sous forme de monoxyde d’azote (NO).

2.3.2. EFFETS DES NOX

Ces gaz nocifs ont des conséquences fâcheuses et des effets divers sur la vie humaine et végétale à cause des dangers qu’ils présentent. Ces dangers directs comme les bronchites et les pneumonies rendent fragiles le système d’immunitaire augmentant la susceptibilité à l’action des agents pathogènes extérieurs (infection virale).

2.3.2.1 Effets des NOx sur la santé

Les études biologiques consacrées ces dernières années aux effets de NO sur la santé ont montré l’importance de NO (à des teneurs biologiques) dans certains métabolismes de notre organisme. Il a été rapporté que NO joue un rôle dans la transmission des informations nécessaires aux globules blancs pour détruire les tumeurs et les bactéries présentes dans le sang. NO joue également un rôle de neurotransmetteur dans le processus de dilatation des vaisseaux sanguins. Cependant si le NO est présent dans notre organisme à des concentrations lui permettent d’assurer des fonctions biologiques bénéfiques, le monoxyde d’azote émis dans l’atmosphère est un réel danger.

En présence de l'air, NO est oxydé en NO_2, cette transformation est d'autant plus rapide que les concentrations sont élevées ou que NO est exposé à la lumière solaire ou que des hydrocarbures imbrûlés soient présents.

Le NO_2 affecte sérieusement les voies respiratoires, puisqu'il est capable de diffuser dans les cellules alvéolaires et dans les vaisseaux capillaires des poumons pour détruire leurs structures et leur prédisposition à l'oxydation.

Des études épidémiologiques ont montré qu'une exposition d'un sujet normal pendant une période de 24h à des concentrations supérieurs à 0.05 ppm peut avoir des conséquences néfastes sur l'organisme. Toutefois il est à noter que cette valeur est souvent dépassée dans les agglomérations à fort trafic automobile.

2.3.2.2 Impact sur l'environnement

Si les phénomènes de déforestation que connaît actuellement la moitié Nord de notre planète, peuvent être attribuées aux différents contaminants introduits dans notre environnement, les pluies acides générées par la présence des NOx dans notre atmosphère, y sont responsables pour une grande partie.

En effet, les oxydes d'azote influencent les transformations photochimiques aussi bien au niveau de la troposphère que de la stratosphère pour conduire à la formation des pluies acides. NO est rapidement oxydé par l'ozone en NO_2 et les radicaux tel que OH et HO_2 sont transformés en HNO_2 et HO_2NO_2. Les pluies acides sont formées dans des couches supérieures des nuages, où les oxydes d'azotes réagissent avec l'eau, oxygène et les autres oxydants pour se transformer par la suite en HNO_3, qui, à cause de sa solubilité dans l'eau entraîne l'acidification des pluies de la neige ou du brouillard.

2.3.3. CHIMIE DE NOX

La chimie de NOx est, en elle même particulièrement lourde, en raison de la diversité des étapes d'oxydation que ces oxydes d'azote (NO, NO_2,….) peuvent afficher. L'oxydation de ces composés se manifeste dans la phase gazeuse en présence d'oxygène ou en présence de vapeur d'eau. Généralement, tous les oxydes NO_x sont solubles dans l'eau. Le tableau 2.1 résume la majorité des réactions possibles rencontrées dans la littérature et le tableau 2.2 donne un résumé descriptif des oxydes d'azote..

Réaction	logk en fonction de T (kN/m^2)	Référence
$2NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$	logk = 652,1/T – 0.7356	[10]
$2\ NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	logk = 12.6-5878/T	[11]
$NO + O_2 \rightarrow NO_2 + O$	logk = 12.23 – 1018/T	[12]
$2\ NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$	logk = 2993/T – 9.226	[13]
$NO + NO_2 \leftrightarrow N_2O_3$	logk = 2072/T – 7.234	[13]
$NO(g) + NO_2\ (g) + H_2O(g) \leftrightarrow 2HNO_2\ (g)$	logk = 2051,17/T – 6,7328;	[13, 10]
$3\ NO_2\ (g) + H_2O(g) \leftrightarrow 2HNO_3(g) + NO(g)$	logk = 2003,8/T – 8,757;	[13, 10]
$4\ NO_2\ (g) + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$		[13, 10]
$2\ NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$		[12]
$NO_3 + NO_2 + M \rightarrow N_2O_5 + M$ M = particule		[14]
$N_2O_5 + H_2O \leftrightarrow 2HNO_3$		[11]
$N_2O_4(g) + 2H_2O \leftrightarrow 2H^+ + NO_2^- + NO_3^-$		[15]
$NO(g) + NO_2(g) + H_2O \leftrightarrow 2H^+ + 2NO_2^-$		[15]
$N_2O_3(g) + H_2O \leftrightarrow 2H^+ + 2NO_2^-$		[14, 16]
$2\ NO_2\ (g) + H_2O \leftrightarrow 2H^+ + NO_2^- + NO_3^-$		[13, 114]
$HNO_2 \leftrightarrow H^+ + NO_2^-$		[10, 13]
$HNO_3 \leftrightarrow H^+ + NO_3^-$		[13,16,15]
$2H\ NO_2 \rightarrow NO + NO_2 + H_2O$		[13]

Tableau 2.1 : Réactions d'oxydation des oxydes d'azote possibles, rencontrés dans la littérature.

Formule	Nom systématique	Description
$N_2O(g)$	Monoxyde de diazote (oxyde nitreux)	Gaz incolore, assez peu réactif
NO(g)	Monoxyde d'azote (oxyde nitrique)	Gaz incolore, paramagnétique, réactif
$N_2O_3(g)$	Trioxyde de diazote	Solide bleu foncé (p.éb. 3,5°C) ; se dissocie en phase gazeuse en NO et NO_2
$NO_2(g)$	Dioxyde d'azote	Gaz brun rutilant, paramagnétique, réactif ; se dimérise de manière réversible en N_2O_4
N2O4(g)	Tétroxyde de diazote	Gaz incolore (p.éb. 21°C) ; se dissocie de manière réversible en NO_2
$N_2O_5(g)$	Pentoxyde de diazote	Solide ionique, incolore ; instable à l'état gazeux

Tableau 2.2 : Résumé descriptif des oxydes d'azote

2.4 REDUCTION DES POLLUANTS

Le danger direct des gaz nocifs envers la vie humaine, végétale et environnementale, incite à trouver les moyens et à en prendre de décision pour limiter les dégâts. La protection de la santé publique et de l'environnement justifie donc la nécessité de réduire les émissions des voitures à un niveau le plus bas possible. Ainsi des normes « antipollution » ont été élaborées et adoptées par de nombreux pays ; au Japon aux USA et au Canada (dès 1975). En juin 1985, les ministres de l'environnement de la communauté Européenne ont conclu un premier accord sur les niveaux d'émission admissibles des véhicules à essence, les textes concernant les voitures Diesel datent de 1992. Depuis, les normes sont devenues de plus en plus sévères comme le montre le tableau 2.3.

Type de moteur	Type de polluant	Normes européennes (g/km)				
		1989	1992	1996	2000	2005
Essence	CO	4.6	2.72	2.2	2.2	1.0
	$HC+NO_x$	1.23	0.97	0.5	0.35	0.18
Diesel	CO	3.7	2.72	1.0	0.64	0.53
	$HC+NO_x$	1.23	0.97	0.7	0.6	0.39
	Autres particules	_____	0.14	0.08	0.05	0.04

Tableau 2.3 : Evolution des réglementations de la communauté Européenne des émissions de polluants des véhicules légers de 1989 à 2005

2.4.1. PROCESSUS DE DENOX

L'émission de NO_x a atteint plus de 20 millions de tonnes par an aux seuls Etats Unis. Les systèmes de transport sont responsables de l'émission de 45% de ce total. 32% sont émis par les centrales thermiques.

Les 23% restants (soit 4.6 millions de tonnes) sont produits par les processus des secteurs stationnaires (les processus de chauffage et des turbines de gaz, l'industrie de l'automobile, …….)

Des mesures ont été prises pour conserver l'environnement (processus de $DeNO_x$). Dans ces dernières années, 392 centrales dans 22 états des Etats Unis se sont fixés comme objectif de diminuer l'émission des oxydes d'azote de 50% jusqu'en 2003. Malgré cette volonté, on est encore loin du compte, puisqu'on a noté une diminution de 500000 tonnes seulement.

L'utilisation des catalyseurs dans les processus de $DeNO_x$ est très répandue en raison de leur faible coût de leur grande efficacité. Pour la catalyse de $DeNO_x$, il existe plusieurs possibilités.

Le $DeNO_x$ dans le cas de la fabrication des voitures est réalisé par des catalyseurs d'alumine ou céramique à base de Pt-Rh et de Pd où le processus de la réduction catalytique sélective (Sélective Catalytique Réduction – SCR) est utilisé pour diminuer l'émission. Pendant ces processus de SCR, des oxydes d'azote (NO_x) se composant principalement de NO (~90%) et de NO_2 sont réduits par l'ammoniac en présence d'oxygène et d'un catalyseur approprié pour former comme produit ($N_2 + H_2O$) sans créer de polluants secondaires. Les réactions primaires intervenant dans le processus peuvent être écrites comme suit:

(a) $4NH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$

(b) $4NH_3 + 2NO_2 + O_2 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O$

Bosch et Janssen [17] ont résumé les différents types de catalyseurs, examinés dans les années 1980, pour les processus de DeNOx. Les composants actifs choisis sont surtout le fer, le chrome, le vanadium supporté par TiO_2, Al_2O_3, les zéolites et divers combinaisons de ces oxydes [18].

Parmi ces processus d'élimination de NOx, c'est la réduction sélective par l'ammoniac en présence d'oxygène à travers un catalyseur (V_2O_5/TiO_2, WO_3 ou MoO_3) [19] qui est la plus répandue de point de vue commercial.

2.5 ADSORPTION – DESORPTION DE NO_X SUR DES SURFACES DE MATERIAUX DIFFERENTS

A travers l'étude bibliographique, les métaux les plus utilisés pour l'investigation de ces phénomènes sont les métaux de transition. Dans le tableau 2.4, nous avons rassemblé les métaux le plus utilisés pour l'étude de l'absorption et la désorption du monoxyde d'azote.

Nom de l'élément		Z	Période	groupe	structure
Fer	Fe	26			$4s^2 3d^6$
Cobalt	Co	27	4		$4s^2 3d^7$
Nickel	Ni	28			$4s^2 3d^8$
Rhuténium	Ru	44		VIII.	$5s^1 4d^7$
Rhodium	Rh	45	5		$5s^1 4d^8$
Palladium	Pd	46			$5s^0 4d^{10}$
Iridium	Ir	77			$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^9$
Platine	Pt	78	6		$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^9 6s^1$
Tungstène	W	74	6	VI.	$4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$

Tableau 2.4 : Métaux de transition les plus utilisés comme surface pour l'étude des phénomènes d'interaction avec les NOx.

Les métaux de transition occupent la zone du tableau périodique où se produit la transition entre le caractère métallique et non métallique des groupes principaux. Un bon nombre de ces matériaux (Fe, Ni, W, Cu) interviennent dans la plupart des alliages qui constituent les matériaux des diverses infrastructures et jouent un rôle fondamental dans les technologies modernes. Le platine comme l'or et l'argent servent de devises fortes, dans des circuits électroniques de haute performances.

Ces matériaux se caractérisent par des masses volumiques et des points de fusion élevés et se distinguent essentiellement des autres éléments par une conductibilité thermique et électrique plus ou moins élevée, par une haute tenue mécanique, une bonne ductilité, … qui croissent des isolants au métaux conducteurs, en passant par les semi-conducteurs.

La chimie des métaux de transition est déjà, en elle même, particulièrement riche en raison de la diversité par exemple des étapes d'oxydation que bon nombre de ces métaux peuvent afficher. Décrire des interactions entre un gaz NOx (NO, NO_2, …) et des surfaces solides n'est donc pas aussi simple. L'adsorption et la désorption sont deux phénomènes complexes de par leur diversité et à cause des propriétés très variées des oxydes d'azote. En effet, les propriétés de NOx sont plus complexes en comparaison avec celles en présence du monoxyde de carbone (CO) ou de l'oxygène (O_2). Il a été montré que la chimisorption de l'oxygène sur la surface des métaux du groupe du platine est toujours dissociative à basse pression et conduit à la formation de couches adsorbées atomiques. Alors que, sur ces mêmes surfaces et dans les mêmes conditions, c'est la chimisorption moléculaire qui prédomine dans le cas du monoxyde de carbone. Les oxydes d'azote montrent un comportement intermédiaire oscillant entre ces deux extrêmes. Au cours des interactions avec des surfaces, très souvent, ce sont des couches atomiques et moléculaires en mélange qui sont présents sur la surface. La quantité des molécules et des atomes adsorbés sont comparables à environ 350°C.

A part ce point, les possibilités de dissociation de NO_x sont beaucoup plus nombreuses que dans le cas de O_2 et/ou même de CO. L'énergie très élevée qui est nécessaire pour former de l'azote gaz (N_2) contribue à la grande stabilité de presque tous les types de l'oxyde d'azote. Ce qui conduit à la formation et la désorption de mélanges de produits gazeux possibles tels que : O_2, N_2, NO, N_2O et NO_2.

2.5.1. PHENOMENE DE CHIMISORPTION SUR LE PLATINE ET LE PALLADIUM

Plusieurs travaux [20-40] se sont orientés vers l'investigation de l'interaction (adsorption, désorption) de NO_x et des surfaces de métaux de transition. Ces métaux sont utilisés comme matériaux catalytiques ou comme capteurs de NO_x dans l'environnement et l'industrie.

Les premières études de l'adsorption de l'oxyde d'azote sur des surfaces élaborées à partir de monocristaux de métaux de transition sont celles de Lambert et col. [20, 21]. Ces auteurs ont examiné la réaction de CO et NO sur des surfaces de platine {111} et {110} par analyse LEED et spectroscopie d'électron Auger. Bonzel et col [22, 23] ont étudié le phénomène de chimisorption de NO sur du platine {100}.

Sur la base de leurs résultats, on peut constater que, sur ces surfaces compactes de Platine, l'adsorption de NO est moléculaire à température ambiante. Sur la surface {111} du platine, un état adsorbé de NO a été mis en évidence avec une énergie d'adsorption d'environ 115 kJ/mol. deux états, notés α et β, ont été déterminés lors de la désorption thermique de la surface {110} du platine [21], avec des énergies de désorption autour de 96 et 116 kJ/mol, respectivement.

L'étude par analyse UPS de l'adsorption de NO sur Pt {100} [23], montre que la molécule de NO adsorbé forme une liaison avec la surface à travers de l'azote dans une configuration "bent" (avec un angle Métal – N – O inférieur à 180°). Ces résultats ont été confirmés par des mesures de HREELS [96].

Quand ces surfaces (de bas indices) sont chauffées la dissociation partielle de NO se manifeste, et des produits de désorption formés de N_2, O_2, NO et N_2O sont observés. Sur la surface {100}, la dissociation se manifeste vers 450-490 K, en parallèle avec la désorption de NO [21]. Sur la surface {110}, l'état α-NO se désorbe complètement comme NO et l'état β-NO possédant une liaison plus forte, se dissocie avant la désorption.

Davies et Lambert [25] ont étudié l'interaction de NO avec la surface {331} du palladium entre 300 et 1000 K, pour examiner l'influence possible des états de surface sur le processus de la dissociation et la recombinaison dans les couches adsorbées. Ces auteurs ont constaté que la chimisorption de NO est non-dissociative à 300 K, cependant, la dissociation commence à environ 450 K et augmente avec la couverture. L'énergie de désorption des molécules NO a été évaluée à environ 140 kJ/mol sur Pd{331} [26, 27]. De plus, les états de surface ne jouent pas de rôle important dans le comportement de la dissociation de NO sur une surface en palladium.

2.5.2. PHENOMENE DE CHIMISORPTION SUR NICKEL ET LE COBALT

Ces deux métaux de transition, dans le schémas de Broden et col [28] sont considérés comme la frontière concernant le processus de l'adsorption dissociative ou moléculaire de NO. Le processus de l'adsorption de NO sur la surface du Co et du Ni montre des grandes similitudes [29].

NO s'adsorbe comme molécule sur Ni{111} à basse température (< 150 K), mais au dessus de 150 K, la dissociation se manifeste en formant une couche mixte d'atomes et de molécules adsorbés à la surface. Si on augmente la température, la dissociation devient complète.

Dans l'étude de l'adsorption de NO sur le cobalt , Bridge et Lambert [29] ont remarqué que l'adsorption est complètement dissociative à température ambiante. Ce sont des couches adsorbées de N + O dissociés qui se forment sur la surface, et pendant la désorption thermique, ce sont des molécules de diazote N_2 qui quittent la surface à 800 K. Par conséquent, à cause de cette perte d'azote, c'est le CoO qui reste fixé sur la surface. Cet effet est identique au cas du nickel. La désorption de N_2 peut être expliquée par l'interaction attractive entre les atomes d'azote adsorbés sur la surface [30].

Price et col [31] ont étudié la chimisorption de NO sur Ni{110}. Ils ont constaté la formation de couches de mélange adsorbé – molécules et atomes dissociés – à température ambiante. Pendant la désorption thermique, des molécules NO ont été observées (E_a ~125 kJ/mol) dans le cas d'une couverture élevée, ainsi que la désorption de molécules N_2 observée à 860 K. Une comparaison de l'adsorption de NO sur la surface de Ni propre et de Ni pré-oxydé a été effectuée par les auteurs [39]. Sur la surface propre, ils ont noté une dissociation complète de NO sans effet d'oxydation de la surface pour un flux de NO < 6000 L. Par contre, à température ambiante et dans le cas d'un flux de NO plus élevé (> $12.4*10^7$L), ils ont noté la formation de liaison NiO sur la surface et la présence de N_2 dans la phase gazeuse. Sur le Ni pré-oxydé, ils ont observé la formation de produits réduits et oxydés de NO, comme NO_3^-, NO_2^-, NO et N_2.

2.5.3. PHENOMENE DE CHIMISORPTION SUR RHUTENIUM, RHODIUM ET IRIDIUM

Rhuténium, Rhodium et Iridium sont les derniers métaux de transition sur lesquels des couches mélangées adsorbées (moléculaires et atomiques dissociées) sont attendues au cours de l'adsorption du monoxyde d'azote à température ambiante [28]. Des études HREELS de la chimisorption de NO sur les surfaces {0001}, {1010} et {1011} du rhuténium ont été publiées par Thomas et Weinberg [32]. Ils ont observé deux états moléculaires d'adsorption correspondant à une molécule NO liée à un atome du métal (linéaire) et à une molécule NO liée à deux atomes voisins du métal (bridging site) à 130 K. En augmentant la température, les molécules NO en mode "bridging" se dissocient totalement à 316 K, par contre, les molécules NO linéaires se désorbent sous forme moléculaire à T < 500 K.

La chimisorption de NO sur la surface {111} et {100} de l'iridium a été étudiée par Kanski et Rhodin [33]. L'adsorption est partiellement dissociative à 295 K sur les deux surfaces. Pendant la désorption thermique, on note la manifestation de N_2 et O_2 à 500 et 1300 K ({111}) et 450 et 1250 K respectivement.

Castner et col. [34, 35] ont étudié l'adsorption de NO sur la surface {111}, {100}, {755} et {331} du rhodium. L'adsorption est dissociative quand la couverture est moins élevée. L'adsorption moléculaire se manifeste quand on augmente le taux de recouvrement. Pendant la désorption thermique, ce sont des produits comme N_2, NO et N_2O qui sont présents en proportions différentes et qui dépendent du taux de recouvrement.

2.5.4. PHENOMENE DE CHIMISORPTION SUR TUNGSTENE ET LE FER

Des études par spectroscopie XPS/UPS ont porté sur l'adsorption du monoxyde d'azote sur une surface de fer polycristallin [36]. L'adsorption est dissociative à 85 K avec quelques molécules de NO dans le cas d'un taux de recouvrement très élevée. La dissociation devient totale vers 295 K avec formation d'une phase mélangée de Fe – N - O sur la surface.

En ce qui concerne le tungstène, l'adsorption de NO est moléculaire à température ambiante et la dissociation a une énergie d'activation d'environ 197 kJ/mol conduisant à la production de N_2 à 1000 K. Par contre, dans de récentes études [37, 38], ces auteurs affirment que la dissociation est complète à température ambiante, d'autre part, Bhattacharya [39] a observé deux états de surface dissociés correspondant à NO sur W{100} à température ambiante.

Isa et Saleh [40] ont examiné l'interaction, à basse pression, de N_2O sur des surfaces en Fe, Ni, W et Pd. Les auteurs ont observé une chimisorption dissociative et rapide avec la production de N_2 dans le cas des quatre surfaces et la formation de l'oxyde sur les surfaces du fer et du nickel à 195 K et 300 K respectivement. En ce qui concerne le tungstène, la formation de l'oxyde surfacique était moins élevée et peut être le résultat d'une adsorption dissociative totale parallèle selon la réaction : $[N_2O_{(g)} \rightarrow 2N_{(a)} + O_{(a)}]$. L'azote adsorbé est lié très fortement pour qu'il puisse se désorber, comme N_2 dans les conditions de température appliquées par ces auteurs.

Weinberg et Merril [41] ont constaté que la chimisorption de N_2O sur W{100} à la température d'environ 300 K est suivie de deux étapes de désorption de N_2 vers 1000 et 1275 K. Sur la base de leurs observations, ils ont construit un modèle de décomposition :

$$\begin{array}{ccccccccc} & & N_2(g) & & \beta_1\text{-}N_2(g) & & \beta_2\text{-}N_2(g) & & \\ & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \\ N_2O + W & \rightarrow & WNO(a) & \rightarrow & W_2NO_2(a) & \rightarrow & WO(a) & & \end{array}$$

Fuggle et Menzel [42] ont présenté des résultats détaillés sur les études par XPS, UPS et XANES de l'adsorption de N_2O et NO_2 sur W{110}. Ils ont trouvé que l'adsorption de N_2O et NO_2 est dissociative à 100 K. En augmentant le flux de gaz, ce sont des couches condensées de N_2O et N_2O_4 qui se forment. Les deux types d'adsorbants se dissocient complètement à 300 K (N_2 ne s'adsorbe pas sur W {110} dans ces conditions). Ceci est dû à la grande affinité de W à N(a). La couche formée est toujours déficiente en azote comparée à la stœchiométrie des adsorbants qui reste raisonnable par rapport à la première étape dans le schémas de Weinberg et Merril [41].

2.6 CAPTEURS DE CONTROLE DE NO_X

L'automobile, est plus largement les transports routiers sont considérés comme une des sources principales de la pollution atmosphérique. Ils contribuent d'une façon importante à la dégradation de la qualité de l'air par leurs émissions qui contiennent du monoxyde de carbone (CO), des hydrocarbures imbrûlés (HC) et des oxydes d'azote NOx auxquelles s'ajoutent des composés soufrés (H_2S et SO_2) et des particules de carbone dans le cas des moteurs Diesel.

Avec le développement industriel et l'expansion du marché de l'automobile, la pollution atmosphérique ne pouvait que s'amplifier. En effet, en 1901, il y avait 3000 voitures en circulation dans le monde ; on en comptait 118 millions en 1959. En 1988 le parc mondial a été estimé, véhicules utilitaires compris, à 259 millions. Sachant que chaque année une voiture de cylindrée moyenne (5 à 6 chevaux fiscaux, moteur à essence) rejette dans l'atmosphère 270 kg d'oxyde de carbone, 30 kg d'oxyde d'azote et 25 kg d'hydrocarbures imbrûlés, on comprend que la dépollution soit devenue une nécessité en raison des nuisances engendrées sur l'environnement et la santé humaine.

2.6.1. CAPTEURS A ELECTROLYTE SOLIDE

Des capteurs solides capables de détecter des oxydes d'azote (NO et NO_2) sont extrêmement nécessaires pour vérifier le processus de la combustion dans les voitures et contrôler les gaz échappés dans l'atmosphère.

Les premières utilisations des électrolytes solides dans des cellules de mesure datent du début du siècle. Des brevets couvrant l'analyse des gaz furent déposés à la fin des années cinquante. La production industrielle de ces capteurs s'est développée depuis la fin des années soixante. Outre la mesure de la pression partielle d'oxygène, les cellules potentiométriques sont utilisées pour la détermination de grandeurs thermodynamiques et la mesure de l'activité de l'oxygène dissous dans les métaux. Le capteur à oxygène est le seul capteur de ce type connaissant à l'heure actuelle un développement industriel important. Des capteurs pour d'autres gaz (Cl_2, SO_2, SO_3, CO_2, NO_2, Sx, H_2 …) font l'objet de recherches intensives, certaines au stade du pré-développement.

A notre connaissance, à ce jour, aucun capteur à NOx n'est mis en pratique à l'échelle industrielle, à l'exception de quelques applications à des températures limitées [132]. Citons, par exemple, comme capteur à NO_2, le capteur potentiométrique à électrolyte solide ($Ag/Ba(NO_3)_2$, $AgCl/Pt$; 500°C). Ces applications sont encore au niveau utilisation en laboratoire et il reste beaucoup de problèmes à résoudre pour améliorer ces capteurs, et les mettre à profit de divers secteurs de l'industrie, en particulier, l'industrie automobile :

- Les solides électrolytiques des capteurs doivent être assez stables chimiquement pour pouvoir résister aux conditions extrêmes de la dans une atmosphère extrême
- Il est nécessaire que les capteurs soient extrêmement sensibles au gaz à détecter (CO, NO, NO_2) (quelques dizaines de ppm de NO_x)
- La température de fonctionnement de ces capteurs est limitée par le point d'ébullition des matériaux auxiliaires utilisés dans ces systèmes, pourtant le fonctionnement à haute température est une condition nécessaire pour le contrôle des gaz d'échappement.

Malgré ces difficultés, les recherches n'ont cessé de se développer. N. Yamazoe et N. Miura [43] ont développé des solides électrolytiques pour capteurs de NOx en orientant leurs investigations vers d'autres matériaux. Ces capteurs peuvent, en effet détecter du NO_2 (20 ppm) dans l'air. La réponse en fonction de la concentration de NO_2 montre la réduction de NO_2 par un électron. Ces capteurs sont composés d'une phase conductrice Na^+ et d'une phase auxiliaire $NaNO_3$, et ils peuvent fonctionner en dessous du point de fusion de $NaNO_3$ (307°C). En changeant la phase auxiliaire $NaNO_3$ par un système binaire $Ba(NO_3)_2$-$Na\ NO_3$, le capteur a pu fonctionner jusqu'à une température de 450°C. Pour la détection de NO, le même système est mis en évidence en remplaçant $NaNO_3$ par $NaNO_2$. Bien que le mécanisme de ces capteurs soit encore inconnu, les réactions mises en jeu pour décrire ces interactions, dans le cas des matériaux $NaNO_3$ et $NaNO_2$ respectivement, sont données :

$$Na^+ + NO_2 + (1/2)O_2 + e^- = NaNO_3$$

$$Na^+ + NO + (1/2)O_2 + e^- = NaNO_2$$

Ces réactions sont en accord avec la réduction de NO_2 ou NO par un électron. En outre, elles ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux qui montrent que la réponse au NO_2 et/ou au NO est indépendante de la pression partielle de l'oxygène. Pour éclaircir ce point particulier, des études sont en cours de développement.

2.6.2. OXYDES SEMI-CONDUCTEURS COMME COMPOSES DE BASE DE DEPOT

2.6.2.1 Choix des matériaux

Un certain nombre d'oxydes peuvent être décrits comme constitués par un assemblage de polyèdres MO_6 (octaèdres), MO_4 (tétraédres) MO_7 (bipyramide-pentagonale).

Parmi ces oxydes, le trioxyde de tungstène a été largement étudié. La structure de ces oxydes WO_3 est dérivée de celle de ReO_3. C'est une structure cubique toutes faces centrées où les octaèdres régulier sont liés les un aux autres par leurs 6 sommets.

Si la structure de base ReO_3 s'étend à l'infini dans les trois directions on obtient l'oxyde WO_3. Si la structure de base s'étend à l'infini dans deux directions seulement formant des blocs d'épaisseur finie, il existe deux moyens de relier ces blocs pour former des structures tridimensionnelles. Dans le premier cas, les blocs sont reliés par mise en commun d'arêtes des octaèdres formant ainsi une structure de cisaillement (figure 2.3) La formule générale de ces composés est M_nO_{3n-1}. Les plans de cisaillement se répètent à intervalles réguliers et une phase diffère d'une autre uniquement par leur périodicité (taille des blocs de structure ReO_3 régulière).

Une autre série de formule général M_nO_{3n-2} peut être envisagée Le composé le mieux connu est $W_{20}O_{58}$ dans la structure duquel des groupes de 6 octaèdres mettent en commun leurs arrêtes.

Dans le deuxième cas, les blocs peuvent se réunir par des tétraèdres. Dans cette structure, la principal différence réside dans l'orientation relative des blocs.

2.6.2.2 Non stœchiométrie dans les oxydes métalliques

Les différents modèles proposés pour la formation des structures de cisaillement au cours de la réduction d'un cristal de type ReO_3 différent surtout par les mécanismes d'ordonnancement et de rassemblement des lacunes d'oxygène formées au début de la réduction. Leur rassemblement en parois ou plans se produit pour une concentration critique mais faible. Le cisaillement a pour effet d'annihiler ces lacunes et de diviser l'ensemble de la structure en lamelles.

Si la mise en évidence des structures de cisaillements est possible lorsque l'écart à la stœchiométrie est relativement important ($WO_{2,90} = W_{20}O_{58}$; $WO_{2,95} = W_{40}O_{118}$) il n'en est pas de même lorsque la phase WO_{3-x} est proche de la stœchiométrie. Déjà dans $W_{40}O_{118}$, l'écartement des plans de cisaillement est double de celui rencontré dans $W_{20}O_{58}$, pour $x<0,01$, on arrive naturellement à des plans de cisaillement séparés par des blocs de plusieurs centaines d'octaèdres. Certaines mesures physiques, électriques notamment, peuvent alors fournir des renseignements intéressants.

A une température donnée et donc pour une forme cristallographique déterminée de WO_3, la résistivité décroît lorsque la teneur en oxygène diminue (Figure 2.1) [44].

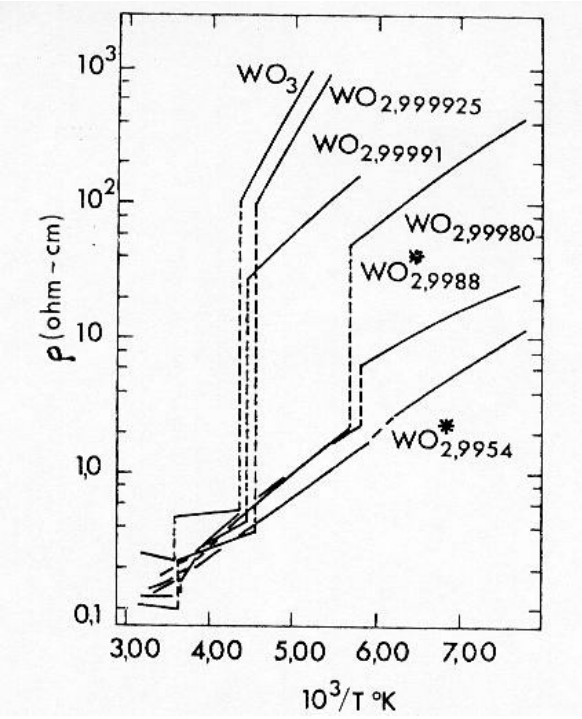


Figure 2.1 : Variation en fonction de la température de la résistivité le long de l'axe principal de cristaux de WO_3 non stœchiométrique.

Simultanément la concentration n en porteurs, déduite de mesures d'effet Hall, augmente. Des valeurs de la conductivité $\sigma=\eta e\mu$ et de la constante de Hall $RH=-1/\eta e$ on déduit la mobilité des porteurs. On constate que cette mobilité décroît lorsque la teneur en oxygène diminue. Il n'est pas possible de rendre compte de l'ensemble des résultats observés en supposant une distribution désordonnées des lacunes, même pour les très faibles valeurs de x que nous considérons. On peut supposer que les effets d'ordre et d'association apparaissent dès que x atteint une valeur de l'ordre de 0,0001. La meilleure interprétation consiste probablement à considérer que la phase non stœchiométrique WO_{3-x} est constituée par un assemblage de région, les unes formées de WO_3 pur, les autres contenant les défauts. Le transfert d'électrons d'une région à une autre nécessite le saut à travers une zone de désordre. Il semble finalement exister entre la région WO_3 et la région à défauts une sorte de barrière de potentiel dont la nature exacte est inconnue mais qui n'est peut être pas très différente d'une jonction p-n.

2.6.2.3 Etude structurale du trioxyde de tungstène.

WO_3 existe sous différentes formes dans lesquelles le réseau du tungstène est toujours irrégulier, la nature de la distorsion est fonction de la température.

Les différentes formes cristallographiques de WO_3 ont été clairement définies par différents auteurs [45, 46]. Avec l'aide de leurs diverses études il a été possible de construire un tableau (tableau 2.5) dans lequel on retrouve toutes les données sur l'état de structure de cet oxyde. Ces différentes phases de WO_3 existent dans des domaines de température bien définis.

Phases	Symétrie	Groupe d'espace	Domaine de température
α-WO_3	Tétragonale	P4/nmm	$\geq$ 720°C
β- WO_3	Orthorhombique	Pmnb	de 320°C à 720°C
γ- WO_3	Monoclinique	$P2_1/n$	de 17°C à 320°C
δ- WO_3	Triclinique	$P1^-$	de -40°C à 17°C
ε- WO_3	Monoclinique	Pc	$\leq$ -40°C

Tableau 2.5 : Structures du trioxyde de tungstène

Le WO_3 est un oxyde dont le métal de transition est dans un état d'oxydation +6 et en configuration d°. La structure monoclinique simple est décrite par un réseau formé d'un empilement tridimensionnel d'octaèdres (WO_6) (figure 2.2), reliés entre eux par des atomes pontants. Leur changement de structure peut résulter :

- de la rotation des octaèdres
- du déplacement des anions ou des cations
- de la distorsion des octaèdres

Globalement la structure de WO_3 peut être décrite comme la déformation d'un modèle cubique idéal (ReO_3), due précisément à la distorsion des octaèdres.

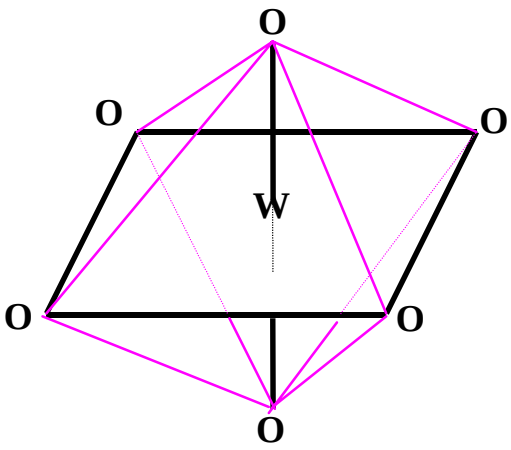


Figure 2.2 : Octaèdre régulier (représentation simplifiée)

Il en résulte donc différentes formes cristallographiques dont les paramètres diffèrent sont donnés dans le tableau 2.6 [46].

Structure	a (A°)	b (A°)	c (A°)	α	β	γ
δ- WO_3	7.31	7.52	7.69	88.8°	90.9°	90.9°
γ- WO_3	7.30	7.54	7.69	90°	90.9°	90°
β- WO_3	7.34	7.57	7.75	90°	90°	90°
α- WO_3	5.25	5.25	3.92	90°	90°	90°

Tableau 2.6 : Les paramètres des différentes formes cristallographiques de WO_3

Le WO_3, comme c'est le cas des oxydes des métaux de transition, possède une concentration de vacances d'oxygène, fonction de la température. Plusieurs auteurs [9, 10, 11, 45] se sont intéressés à l'étude des composés WO_{3-x}. Par réduction du WO_3, on peut former plusieurs types de WO_{3-x} avec différentes compositions, donc avec différentes valeurs de x. Les travaux les plus importants sont ceux de Igughi et collaborateurs [45]. Ces auteurs ont montré que selon les valeurs de x et de la température d'étude, on forme un ensemble de plans cristallographiques (crystallogrphic shear planes : *c.s. planes*). L'organisation et la direction de ces plans dépendent du déficit en atome d'oxygène donc de x. La figure 2.3 montre ces plans dans le cas de différents composés WO_{3-x}.

Ils ont aussi constaté que dans le cas du composé légèrement réduit, il existe des plans (120) isolés et distribués au hasard en amas (ou clusters). Quand on augmente le degré de réduction, on note la présence de plans (102) et (103) de plus en plus organisés.

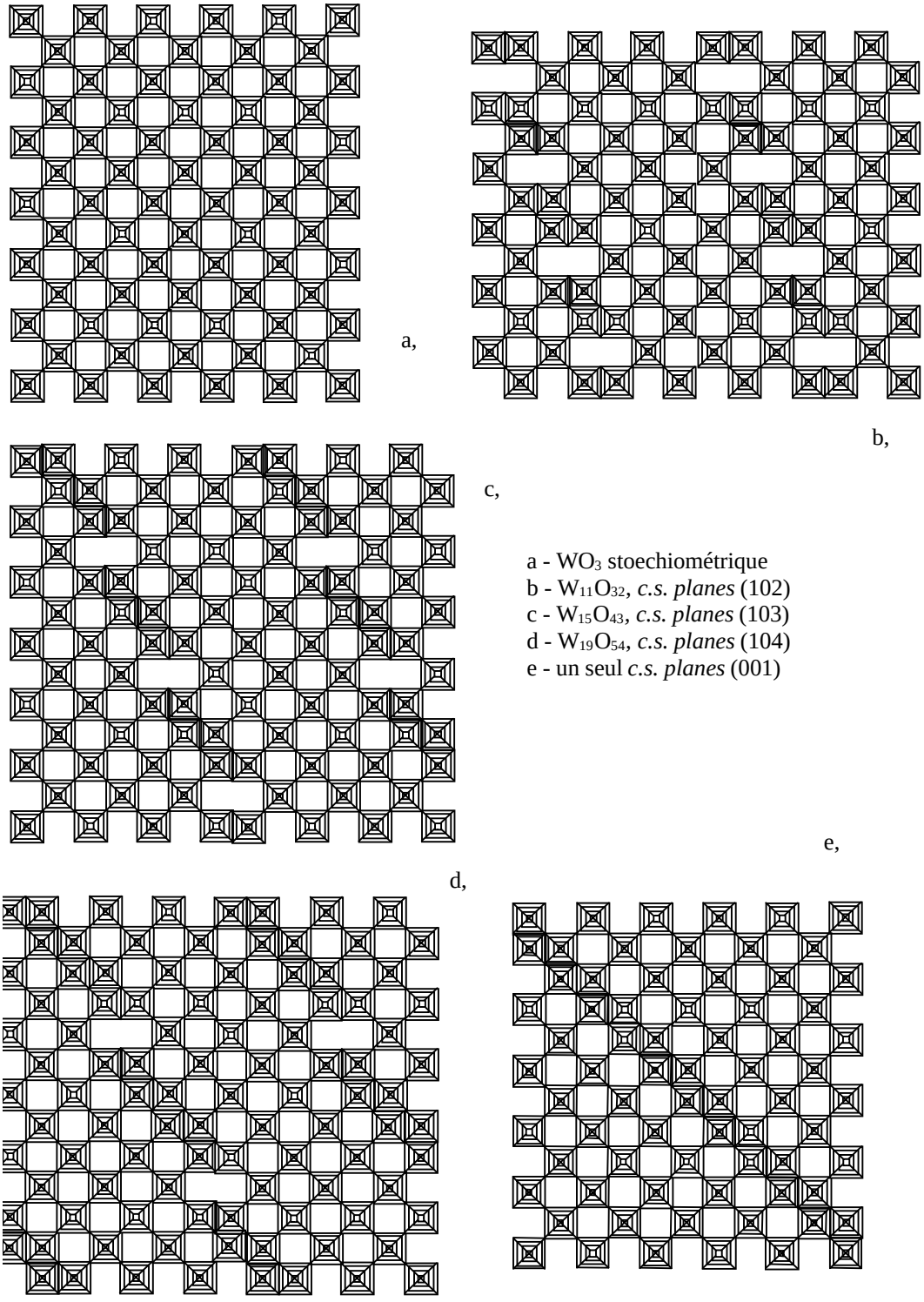


Figure 2.3 : Représentation idéale de quelques oxydes de tungstène non stœchiométriques

2.6.2.4 Résumé

Les propriétés physico-chimiques du trioxyde de tungstène ont été largement étudiées. Ce composé d'élaboration riche et facile, possède une certaine stabilité ainsi qu'une similitude avec la structure perovskite. Ces dernières années, le WO_3 a pris de l'importance dans le secteur industriel. Il est utilisé en catalyse. Actuellement il est utilisé comme composé de dépôt pour former des couches épaisses ou minces sur substrat.

Dans le but de contrôler la richesse des gaz d'échappement du mélange du carburant des moteurs, en NOx, l'oxyde de tungstène est choisi pour fabriquer des capteurs de détection de NO_2.

Le trioxyde de tungstène est actuellement utilisé comme matériau de base pour les capteurs chimiques. Il est bien étudié à cause de ses propriétés électriques, catalytiques et photochromiques. En effet le WO_3, isolant à température ambiante pourrait présenter un écart par rapport à la composition chimique normale [9, 10, 11]. Ce qui est très intéressant du point de vue électrique.

2.7 CAPTEURS DE CONTROLE DE NOX A BASE DE WO_3

Ces dernières années à cause de leurs applications très importantes et de plus en plus urgentes la recherche meilleur solution capteur de NO_x, qui soit d'une part sensible, mais aussi sélectif, et stable, et d'autre part peu onéreux pour le fabriquer en grande quantité, s'est orienté vers les oxydes semi-conducteurs à base de WO_3 déposé sur un support. Plusieurs chercheurs se sont penchés sur l'étude du matériau de WO_3 élaboré par différentes méthodes, notamment par des techniques d'élaboration de couches épaisses (technique du sol-gel et de la sérigraphie) et de couches minces (pulvérisation, évaporation thermique, CVD etc).

La structure des capteurs étudiés diffère avec le type du support, des électrodes de chauffage et de mesures électriques et surtout avec la manière d'élaboration de la partie sensible du capteur (WO_3). Plusieurs articles décrivent des capteurs de WO_3 supporté par l'alumine [48, 60], silice [50, 60], le saphir [52] ou le Si_3N_4. [51]; équipés par différentes structures et différents type d'électrodes de chauffage et de mesure électrique (Pt, Au). Le but commun de ces dispositifs est la miniaturisation et la baisse des coûts en plus du meilleur fonctionnement bien sur.

2.7.1. CAPTEURS DE WO_3

Chung et col [48] ont étudié des capteurs d'oxyde de tungstène à base de couches épaisses élaborées par sérigraphie à partir de poudres de WO_3 commercial déposées sur alumine. Ils ont suivi la sensibilité des capteurs, ayant subit différents traitements thermiques (température de calcination) pendant l'élaboration, à 100 ppm de NO_2.

La température de calcination peut modifier significativement la structure et la morphologie de la couche déposée de WO_3. Notamment, en changeant les conditions de la calcination (température et durée), on peut arriver à des matériaux avec des grains de WO_3 de différentes tailles et de différentes concentrations de vacances d'oxygène. Le changement de taille moyenne des grains de WO_3 peut modifier le processus de la détection et donc la sensibilité [38, 50]. C'est pourquoi le contrôle de ces paramètres d'élaboration est très importants. Les auteurs [48] ont étudié la sensibilité de NO_2 de couches de WO_3 calciné à 600, 700, et 800°C dans un domaine de température compris entre 70-300 °C. Ils ont observé la meilleure sensibilité à 100°C pour 100 ppm de NO_2 dans le cas de la couche traitée à 700°C. Ils ont montré que la morphologie (taille des grains, surface spécifique) et la concentration des vacances d'oxygène dépendent des conditions de calcination et influencent énormément la sensibilité.

Lee et col. [51] ont examiné des micro-capteurs de WO_3. Ils ont déposé une couche mince de WO_3 par évaporation thermique sur un substrat de $Si_3N_4/SiO_2/Si_3N_4$ équipé par des électrodes de chauffage en platine. L'étude de la sensibilité de ces capteurs est suivie entre 250 et 300°C, sous l'influence d'un flux variant de 0 à 30ppm de NO_2. La sensibilité varie linéairement avec la concentration de NO_2 et atteint son maximum vers 300°C. En plus les réponses sont rapides à l'arrivée de NO_2 (1-2 min.).

Manno et col. [50] ont élaboré des couches minces de WO_3 dans différentes conditions d'atmosphère de pulvérisation. Ils ont constaté que la résistance de ces couches augmente avec l'augmentation de la concentration de l'oxygène dans l'atmosphère pendant la pulvérisation. Les capteurs étaient équipés avec des électrodes en or pour les mesures électriques. Les couches minces pulvérisées sont très sensibles pour des concentrations < 10 ppm de NO_2, et la réponse des capteurs est très rapide (environ 40 s). Toutes les couches atteignaient le maximum de sensibilité à la même température (180°C). La couche la plus sensible était celle qui avait été pulvérisée dans une atmosphère contenant 10% d'oxygène. La sensibilité augmente avec l'augmentation de la taille des grains, passe par un maximum et puis diminue. La valeur de la sensibilité maximale est atteinte quand le rayon des grains atteint le même ordre de grandeur que la longueur de Debye (LD).

Sun et col [52] ont étudié l'importance de la structure de la surface (inhomogéneité et porosité) dans l'adsorption du processus de la détection de NO_2. Ils ont préparé des échantillons par évaporation à partir de poudre commerciale sur le substrat de saphir. Ils ont examiné la sensibilité à NO_2 des couches traitées à différentes températures (400, 500 et 600°C) entre 200°C et 400°C.

La réponse (sensibilité et temps de réponse) des capteurs pour différentes concentrations de NO_2 (1-100 ppm) dépend fortement de la morphologie des couches (taille de grains, surface spécifique, porosité). Pour expliquer le changement de la résistance pendant l'adsorption des molécules de gaz sur la surface des oxydes semi-conducteurs, c'est le modèle basé sur l'équation de barrière de Schottky qui est le plus acceptable. Dans le cas d'un voltage de test bas, la résistance R dépendant de l'atmosphère ambiante peut être exprimée par la relation suivante [53, 54]:

$$R = k/Ate*exp(e\Phi_s/kT)$$

où e est la charge de l'électron, k et A sont les constantes de Boltzman et Richardson, respectivement. La barrière Φ_s peut être exprimée comme une fonction de la couverture de la surface Θ.

$$\Phi_s = eN_s^2\,\Theta^2/2\varepsilon\varepsilon_0 N_D$$

où N_s est le nombre de charges par unité de surface, N_D le nombre des états de donneurs ionisés par unité de volume et $\varepsilon\varepsilon_0$ représente la permittivité du semi-conducteur. La résistance est par conséquent, une fonction exponentielle du Θ^2.

En ce qui concerne l'étude des phénomènes d'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide, la première étude fondamentale est celle de Langmuir portant sur l'adsorption d'une monocouche sur une surface homogène du solide, sans interactions latérales dans la phase surfacique [55]. Après cette première approximation, la théorie a été étendue à l'adsorption de la monocouche avec des interactions attractives latérales, ensuite à l'adsorption de la multicouche sur une surface homogène et enfin à l'adsorption sur une surface hétérogène énergiquement. Plusieurs équations des isothermes d'adsorption comme celle de Langmuir [56**]**, Freundlich [57**]** et BET [58**]** étaient appliquées pour calculer la couverture de la surface sur des capteurs semi-conducteur. Malheureusement les propriétés géométriques et chimiques des surfaces des solides ne sont pas considérées dans ces équations existantes pour les capteurs. Sun et col [59] ont appliqué l'équation de Langmuir – Freundlich avec un paramètre d'hétérogénéité pour introduire l'influence des adsorbants à l'adsorption du gaz :

$$\Theta(p) = (\kappa p/1+\kappa p)^{\nu}$$

où κ est la constante de l'adsorption, p est la pression partielle du gaz, ν est le paramètre d'hétérogénéité de l'adsorbant, sa valeur est comprise entre 0 et 1.

La sensibilité du gaz peut ainsi être exprimée en fonction de la pression partielle et du paramètre d'hétérogénéité :

$$S = \exp[e^2 N_s^2 / 2\varepsilon\varepsilon_0 kTN_D(\kappa p/1+\kappa p)^{2\nu}]$$

Quand $\kappa p << 1$ on arrive à :

$$\log(\log S) = \log B + 2\nu \log(\kappa p)$$

où $B = e^2 N_s^2 / 2\varepsilon\varepsilon_0 kTN_D$

Dans ce cas, la courbe de log(logS) en fonction de log(κp) est une droite de pente 2ν. Dans la littérature, différentes équations mathématiques sont présentées pour décrire la relation entre la sensibilité et la concentration, par exemple la relation linéaire entre ln(lnS) + lnS et lnp [56] ou log(logS) et logp [57]. Ces équations sont basées sur l'adsorption homogène et elles peuvent être considérées comme une solution particulière de l'équation (5) avec une valeur constante de κ.

D.Lee et col. [60] ont étudié des couches de WO_3 déposé par évaporation sur différents substrats : alumine, alumine polie**,** et silice équipées par des électrodes de platine pour les mesures électriques. La rugosité de ces substrats est différente. La meilleure sensibilité de NO_2 (10-70 ppm) a été observée pour la couche déposée sur alumine non polie à la température 300°C et le minimum de sensibilité pour la couche sur silice. La rugosité des couches de WO_3 s'accorde avec celle du substrat sur lequel ces couches étaient déposées. En augmentant leur rugosité, la sensibilité des couches de WO_3 augmente aussi, donc la morphologie de la surface influence énormément la sensibilité.

2.7.2. Effet de la taille des grains de WO_3 sur la sensibilite de NO_2

J. Tamaki et col. [49] ont étudié l'effet de la taille des grains de WO_3 sur la sensibilité de NO_2 en utilisant des couches frittées élaborées à partir des poudres de WO_3. La cinétique de l'adsorption et la désorption varie avec la taille des grains de WO_3 (20-57 nm). Les auteurs ont suivi la variation de la sensibilité de ces couches en appliquant différentes concentrations de NO_2 (5, 10 ppm) à 300°C. Ils ont noté des valeurs de sensibilité beaucoup plus élevées pour 5 et 10 ppm de NO_2 en utilisant des tailles de grains autour de 25-30 nm. Ce qui n'est pas le cas pour des tailles plus importantes (D>30 nm). En effet, en dessous de 30 nm, quand la taille diminue, la sensibilité augmente rapidement, par contre, dans le cas de D>30nm la sensibilité est presque constante.

Les auteurs ont expliqué ce phénomène par la formation d'une région de charge surfacique qui se manifeste dans la région surfacique des grains sous l'influence des gaz adsorbés (NO_2). En désignant l'épaisseur de cette région de charge par L, le diamètre des grains par D, nous donnons une illustration schématique de ce phénomène (figure 2.4).

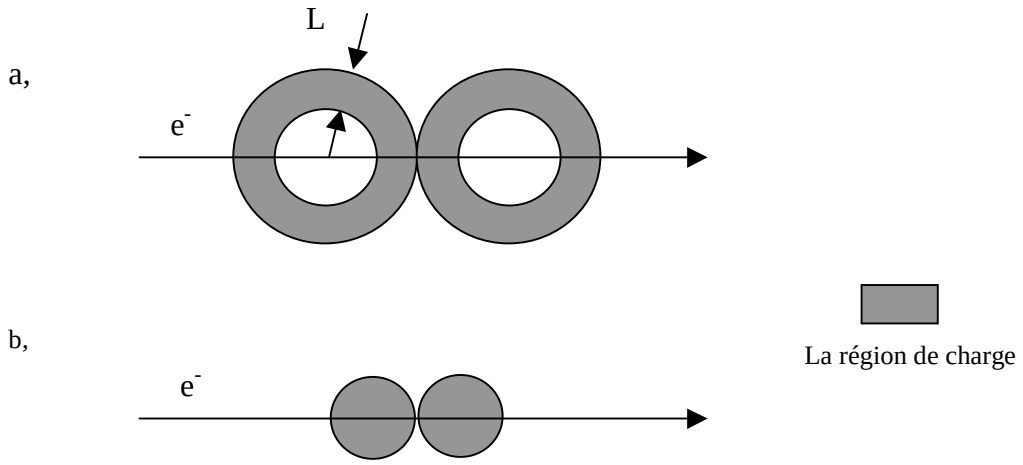


Figure 2.4 : Région de charges surfacique formées sous l'influence du gaz adsorbé. a : D > 2L; b : D < 2L

Dans le cas où D~2L (a), la couche de la région de charge n'occupe qu'une partie surfacique des grains de WO_3. Dans ce cas, la résistance de la couche de WO_3 est déterminée par le transport des électrons à travers chaque interface (contrôle d'interface). La résistance du capteur peut être exprimée par:

$$R = R_0 \exp(eV_s/kT)$$

Ou R_0 est une constante et eV_s est l'altitude de la barrière de Shottky à l'interface des grains. Puisque eV_s est indépendant de D, la résistance R est constante dans ce cas (a).

Quand D est inférieur 2L (b), les grains entiers seront compris dans la région de charge et ce n'est plus seulement la résistance à l'interface des grains qui détermine la résistance du capteur mais aussi la résistance de la masse de chaque grain (contrôle de masse). Dans ce cas, la condition de flat-band est une bonne approximation pour tous les grains entiers [61]. La concentration des électrons change brusquement. Le changement reste globalement homogène dans la graine entière sous l'influence du changement des états d'occupation surfacique dûs à l'adsorption [62].

La densité des électrons à l'interface et dans la masse diminue avec D ce qui conduit à une augmentation de la résistance. Sur la base de ce modèle, les auteurs ont constaté qu'à partir de la valeur D=2L , la sensibilité commence à augmenter rapidement. Après des mesures de sensibilité, ils ont déterminé l'épaisseur de la région de charge (L) formé dans l'air et dans NO_2. Ils ont trouvé que L = 12,5, 15 et 16,5nm, respectivement pour l'air, 5ppm et 10ppm de NO_2. La différence entre les valeurs de L dans l'air et dans NO_2 peut être expliquée par la différence de l'affinité électronique de l'oxygène et de NO_2. Les résultats montrent que L dépend de la concentration de NO_2 donc de la quantité de NO_2 adsorbé à la surface. En théorie L est déterminée par la longueur de Debye (L_D) et eV_s par la relation:

$$L = L_D(2eV_s/kT)^{1/2}$$

ou

$$L_D = (\varepsilon\varepsilon_0 kT/ne^2)^{1/2}$$

Puisque L_D est une valeur donnée pour WO_3, c'est la valeur de eV_s qui dépend de la quantité et du type de l'adsorption.

2.7.3. Structure de bande des capteurs de NO_2 a base WO_3,

Chu et col. [63]ont étudié la sensibilité des capteurs de gaz élaborés par une méthode photochimique dans le cas d'une concentration inférieur à la ppm de NO_2. Le matériau utilisé est l'oxyde de tungstène (WO_3) amorphe et/ou polycristallin De la même manière le WO_3 est élaboré par une méthode photochimique à partir d'un précurseur $W(CO)_4(Et)_2$-en. Les auteurs ont conduit le suivi des changements des propriétés électriques des couches amorphes et polycristallines de WO_3, d'épaisseur 500 nm, sous l'influence de différentes quantités de NO_2 allant de 0,2 à 3,0 ppm à la température 242°C. Sous l'influence de NO_2, ils ont noté une diminution de la conductivité de WO_3 qu'il soit amorphe ou polycristallin. Par contre la réponse des capteurs augmente avec la quantité de NO_2, mais pas de façon linéaire, jusqu'à la saturation. Cependant, la sensibilité des couches polycristallines est plus élevée que celle des couches amorphes. Sur la base de ces résultats ils ont construit un modèle pour expliquer les phénomènes qui se produisent pendant l'interaction entre NO_2 et WO_3.

WO_3 (amorphe ou polycristallin) est un semi-conducteur de type n. La figure 2.5 montre la structure de bandes dans le cas général d'un semi-conducteur MO_3 où M est un métal.

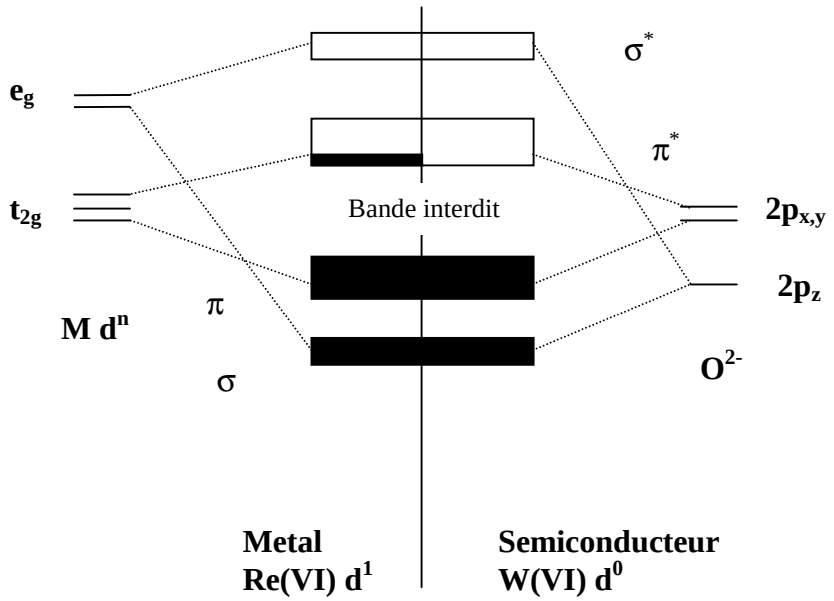
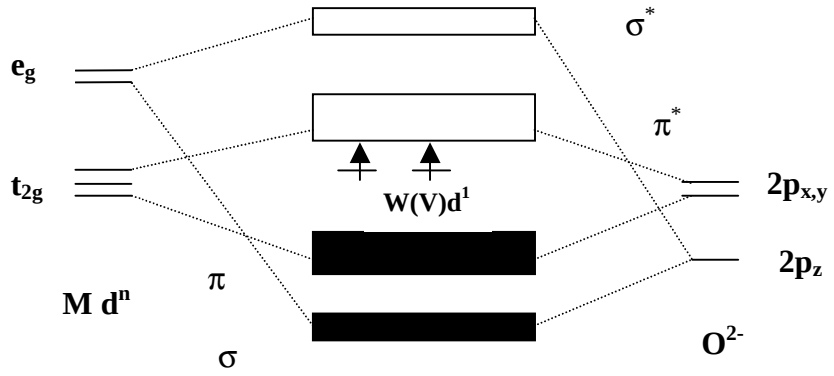


Figure 2.5. Structure de bande de MO_3 illustrant la combinaison des orbitales des atomes d'oxygène et du métal M (cas de ReO_3, WO_3.)

L'atome du métal est dans l'état d'oxydation 6 - M(VI) - en formant des liaisons avec 3 oxygènes. L'atome de rhénium (Re) a 7 électrons d, c'est pourquoi Re(VI) aura un seul électron qui se trouve dans le bande d, au dessus de la bande interdite. A cause de cette bande d partiellement remplie le ReO_3 aura un comportement métallique. Dans le WO_3, l'atome de tungstène est dans un état d'oxydation 6 et il n'a pas d'électron de type d, donc la bande d est vide. C'est pourquoi WO_3 est un semi-conducteur avec une bande interdite importante.

Par contre, si on tient compte de l'effet des vacances d'oxygène se trouvant dans le WO_3, on peut trouver des atomes de tungstène dans des états d'oxydation différents de 6. Des vacances d'oxygène peuvent causer la présence de quelques composés comme : WO_2 ou W_2O_5. Dans une telle structure il y aura du tungstène dans l'état d'oxydation 5 - W(V) - avec un électron d. Cette situation électronique est illustrée sur la figure 2.6 qui montre l'effet des impuretés de W(V) sur la structure de bande.



Semiconductor de W(VI) d^0 avec du dopage de W(V)d^1

Figure 2.6 : Structure de bande de WO_3 dopé par des vacances d'oxygène.

Les niveaux des impuretés de W(V) se manifestent dans la bande interdite de WO_3. Les électrons se trouvant dans ces niveaux, peuvent être activés par l'énergie thermique en allant à la bande d comme dans le cas d'un dopage de type n.

Dans le cas d'un matériau amorphe, on n'a pas la même structure locale que celle dans le cas du matériau cristallin. L'application de ce modèle est limitée au cas d'une structure amorphe. Dans un matériau polycristallin, il y a des grains monocristallins de WO_3 joints entre eux en formant des limites communes. Ces interfaces formées ont des structures complexes qui consistent en quelques couches d'atomes en désordre. Ainsi la résistance d'une couche polycristalline de WO_3 est beaucoup plus élevée que celle d'une couche monocristalline à cause des états de piège et de discontinuité à l'interface des grains [64].

En général dans les semi-conducteurs amorphes, la conduction électrique existe à travers des défauts se trouvant dans la bande interdite [65]. Dans ce cas, en présence d'une densité élevée de défauts localisés dans la bande interdite, le mécanisme de Hopping se manifeste entre les différents états (Figure 2.7).

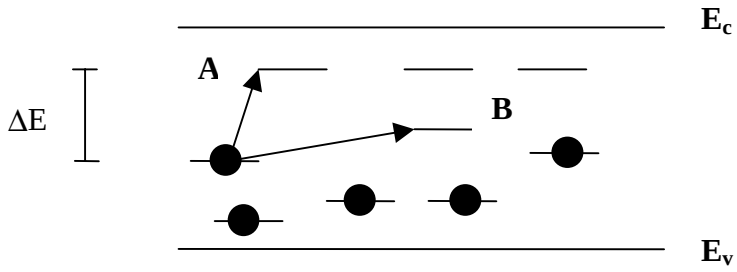


Figure 2.7. Représentation schématique de mécanisme du Hopping.

Sous l'influence de NO_2, la conductivité du capteur amorphe diminue à cause de l'interaction de NO_2 et de la surface de WO_3. La figure 2.8 donne une explication pour ce changement du comportement électrique.

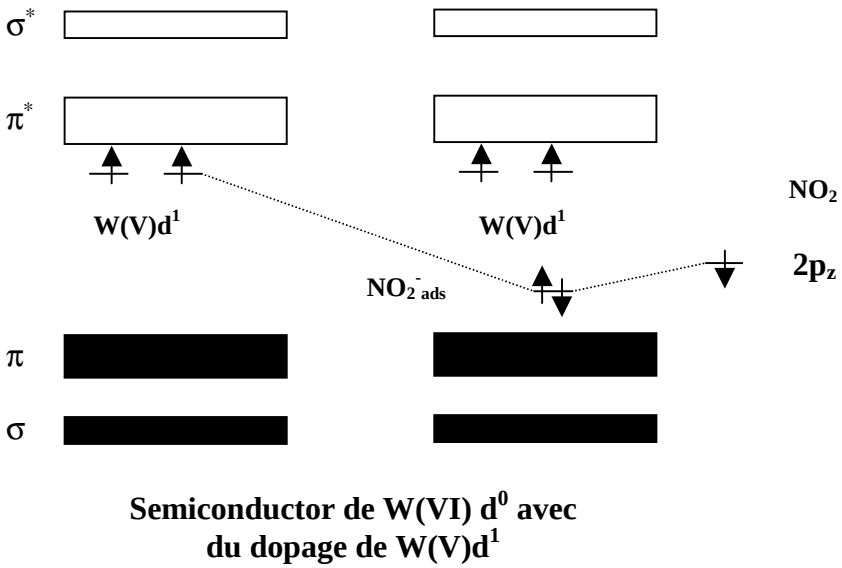


Figure 2.8 : Effet de l'adsorption de NO_2 sur une surface de WO_3 amorphe.

NO_2 a un électron célibataire avec lequel il peut créer une liaison avec la surface. La formation de ces paires d'électrons localisés est responsable de la diminution des électrons de conduction. Selon ce modèle, qui dit que le fonctionnement du capteur correspond à l'adsorption de NO_2 réduisant les porteurs de charges (électrons), la réponse du capteur est en relation directe avec la couverture de la surface.

Dans le cas d'un matériau polycristallin, en général, le mécanisme de détection du gaz est expliqué par la théorie des bandes d'énergie, avec le changement de la barrière d'énergie à l'interface en fonction de la concentration du gaz adsorbé sur la surface. Sur la surface d'un oxyde semi-conducteur fritté, il y a beaucoup d'états surfaciques et leur barrière d'énergie à l'interface des grains est très influencée par les atomes adsorbés. Quand un gaz tel que NO possédant une affinité électronique élevée, s'adsorbe sur la surface, la densité de charge dans l'état surfacique, qui vient de la bande de conduction de la masse, augmente la barrière. Par conséquent la résistance du capteur augmente en proportion de la quantité du gaz NOx adsorbé.

2.7.3.1 Propriétés électriques des poudres frittées

La caractérisation quantitative de la conductivité électrique dans une poudre frittée est complexe. Pour décrire quantitativement ces phénomènes, on est obligé d'utiliser des modèles semi-quantitatifs. La description devient encore plus compliquée, si on tient compte de la fusion des particules ayant lieu pendant le frittage. Au cours de l'adsorption, la distribution des porteurs change dans la région surfacique des grains. Selon le type de gaz adsorbé et le type de semi-conducteur, c'est un domaine enrichi ou appauvri en porteur qui se manifeste à la surface des grains. Un modèle semi-quantitatif pour la conduction électrique des poudres frittées peut être décrit sur la base de la Figure 2.9.

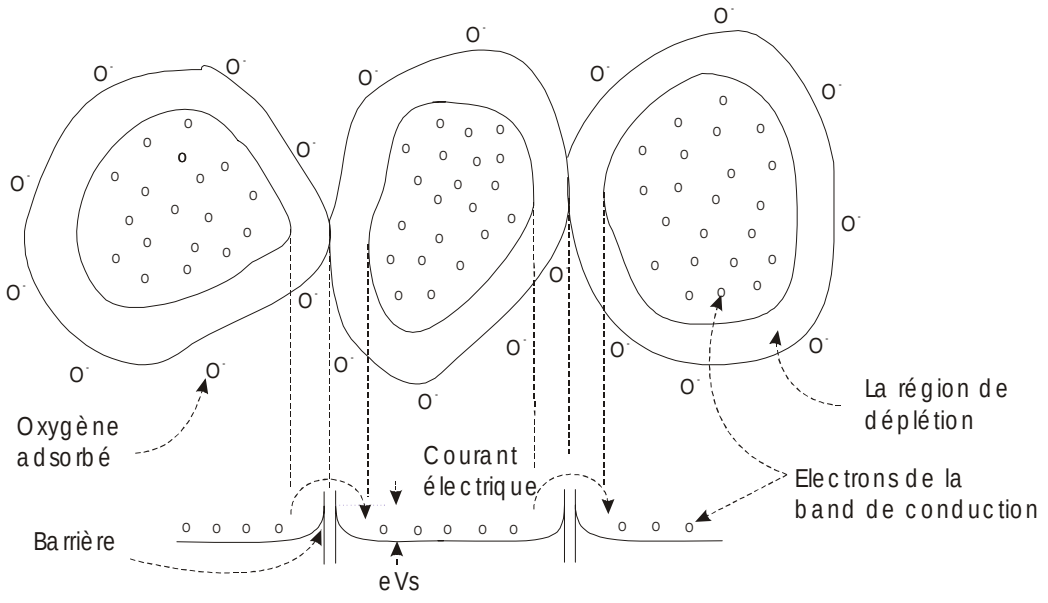


Figure 2.9 : Un modèle semi-quantitatif représentant la conduction électrique des poudres frittées

En présence d'un champ électrique, les électrons doivent bouger à travers les grains, mais chaque grain a une barrière (région de déplétion) à sa surface (il faut surmonter cette barière et assurer la conduction électrique). L'énergie d'activation est eVs.

On suppose que la barrière est la même pour chaque grain et les variations de la surface de contact et des nombres de contacts inter-granulaires peuvent être décrites par un terme linéaire G°. La conductivité peut, donc être exprimée comme étant la réciproque de la résistivité :

$$G = 1/R = G°\exp(eVs/kT)$$

Dans ce cas, la conductivité varie exponentiellement avec la hauteur de la barrière alors que la hauteur de la barrière dépend de la quantité et de la nature du gaz adsorbé.

2.8 CAPTEURS DE WO_3/TIO_2

Ces dernières années, les investigations concernant des capteurs de NOx à base d'oxydes semi-conducteurs ont été orientées vers des mélanges d'oxydes (WO_3/TiO_2) élaborés par différentes méthodes, par pulvérisation (pour des couches minces) et par procédé sol-gel (pour produire des couches épaisses). TiO_2 agit de deux manieres : il augmente la sensibilité du capteur pour NOx d'une part, et d'autre part, il diminue la volatilité de WO_3 et influence la transition de phase de WO_3.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'amélioration de la sensibilité des capteurs de NOx à base de WO_3 dopé. Lee et col. [66, 67] ont étudié l'effet de l'addition de TiO_2 à WO_3 dans le cas d'un mélange de WO_3/ TiO_2 préparé par méthode sol-gel. Le mélange a été préparé à partir des WCl_6 et $TiCl_4$ et déposé sur le substrat d'alumine équipé par des électrodes Au. Ils ont examiné la sensibilité de ce capteur en fonction de la concentration entre 0-45ppm de NO_2 à la température de 340°C. Ils ont trouvé une sensibilité trois fois plus élevée que celle de WO_3 pur dans les mêmes conditions avec une réponse plus rapide pour la présence de NO_2.

Comini et col. [68] ont examiné des couches minces de WO_3/ TiO_2 pulvérisées dans une atmosphère réactive à partir de source d'alliage W/Ti. Le substrat était de l'alumine équipée par des électrodes en platine pour le chauffage et les mesures électriques. Ils ont constaté que la structure et les propriétés électriques des couches dépendent de la température du traitement thermique subi par les capteurs après élaboration.

Jusqu'à une température de traitement de 600°C, où la couche est seulement un mélange physique, la résistance des couches diminue (mesurée à 300°C) mais au dessus de cette température de traitement, la structure des couches (W/ TiO_2) et la résistance augmente énormément. En plus, ils ont observé un changement du comportement du semi-conducteur : de type n se passe au type p à 700°C. Les couches répondent à NO_2 avec une grande sensibilité, notamment pour 500 ppb de NO_2 le changement de la résistance est 1100% dans le cas de la couche traitée à 600°C et 200% dans le cas de celle traitée à 800°C. Selon les auteurs, cette différence entre des capteurs traités à 600°C et ceux traités à 800°C, peut être expliquée par la transformation de type n à type p. Guidi et col. [69] ont mesuré la sensibilité des couches minces pulvérisées à partir de différents alliage de W/Ti (80%/20% et 90%/10%). Le maximum de sensibilité a été observé pour W/Ti(90%/10%). Depero et Sberveglieri [70, 71] ont trouvé une meilleure sensibilité à quelques ppm de NO_2 dans le cas des couches de WO_3/TiO_2 pulvérisées en comparaison des couches WO_3 pur et ils ont observé que la sensibilité diminue en fonction de la température dans l'intervalle de 350-800°C, mais les couches restent sensibles même à la température de 800°C.

2.9 ETUDE PAR SPECTROMETRIE VIBRATIONELLE ; INFRAROUGE ET RAMAN

2.9.1. ETUDE DE COUCHES MINCES DE WO_3

Plusieurs auteurs [73-76, 78, 91] ont mené des études par spectrométrie vibrationelle (Raman et Infrarouge) sur des couches minces de WO_3 préparées par différentes techniques. Dans le tableau 2.7 nous avons rassemblé les fréquences expérimentales (en cm^{-1}) ainsi que leur attribution. On constate que ces renseignements diffèrent selon la méthode de préparation des couches et des substrats.

Il faut, cependant, signaler un bon accord dans la littérature en ce qui concerne les attributions. Les bandes larges vers 750 et 960 cm^{-1} caractérisent le matériau amorphe et sont symptomatiques de liaisons W=O [78-79]

D'autre auteurs [80] attribuent la fréquence vers 960 cm^{-1} à des liaisons W=O de l'oxygène à la surface. Selon Daniel et collaborateurs [81], ce pic est dû à l'eau adsorbée à la surface. L'origine de la bande vers 630-670 cm^{-1} n'est pas clair. Elle est généralement attribuée au mode de vibration ν (W-O-W) [73-78] ou à la présence de la phase hexagonale [82]. Selon la littérature [94, 99, 107], les raies entre 200 et 450 cm^{-1} correspondent aux modes de déformation des liaisons O - W - O. Dans le cas du matériau WO_3 supporté par TiO_2, les auteurs [91] observent un pic à 1010 cm^{-1} caractéristique du mode de valence symètrique W=O des oxygènes de la surface. Ce pic est indépendant de la teneur en WO_3.

Des couches minces d'épaisseur 500 nm, déposées par évaporation thermique avec insertion de différentes quantités d'hydrogène, sur des substrats en verre ont été étudiées par diffusion Raman [87]. Les auteurs ont noté la présence de 3 raies :

- une raie faible et large à 220 cm^{-1} due à la présence des états W^{4+} [90-91].
- Une raie large vers 770 cm^{-1} attribuée à la vibration des liaisons O-W^{6+}-O.
- Une raie vers 950 cm^{-1} caractéristique de liaisons W = O des oxygènes terminaux à la surface [88-90].

Avec l'insertion de l'hydrogène, deux nouveaux pics se manifestent à 330 et 450 cm^{-1} au profit des pics à 770 et 950 cm^{-1} qui diminuent d'intensité. Ces deux pics ont été attribués à des vibrations de liaisons (O-W^{5+} - O) et (W^{5+} = O) respectivement. En effet, quand les ions d'hydrogène (ou électrons) sont introduits dans la couche de WO_3, les ions de tungstène sont réduits de W^{6+} à W^{5+} et forment les liaisons (O-W^{5+} - O) et (W^{5+} = O).

[73]	[74]	[75]	[76]	[78]	[91]	Attributions selon les auteurs
amorphe pulvérisation	Pulvérisation sur des substrats en verre	évaporation et pulvérisation	pulvérisation sur des substrats chauffés ou non chauffés	CVD Sur silicium	CVD sur Al_2O_3	
------	------	------	400	276 326 444	215 300	δ(W-O-W)
600	------	------	640	590	630 670	ν(W-O-W) ; TO
800				717 750 809		W=O ν(W-O)
947	------	------ 970	950 970	960	880 1005	ν(W=O) ν(W-O-W) ; LO ν(W=O)
1410 1620	1420 1625	1420 1620				W-OH H_2O
------		2850 3010 3040				OH
3200 3400						ν(OH ν(H-O-H))

Tableau 2.7 : Fréquences expérimentales (en cm^{-1}) et leur attribution.

2.9.2. ETUDE DE POUDRES WO_3

Des poudres de WO_3 pur et WO_3 dopé avec 5% TiO_2 ont été analysées par différentes techniques [77]. L'analyse du spectre d'absorption infrarouge de WO_3 en poudre montre :

- des bandes vers les basses fréquences correspondant aux modes de vibration des liaisons (W=O (968 cm^{-1}) et W-O-W (650 cm^{-1}))
- des bandes vers 903 et 500 cm^{-1} attribuées aux groupements peroxo O-O liés à W et aux liaisons tungstène-peroxo, respectivement.
- des fréquences vers 1600 et 3400 cm^{-1} caractéristiques de l'eau.

Dans le cas du produit dopé, les auteurs observent seulement une bande large qui se manifeste entre 500 et 1000 cm^{-1} qu'ils ont attribuée à la phase WO_3,1/3H_2O.

2.9.3. ETUDE D'HYDRATES DE WO_3

Différents types d'hydrates WO_3,H_2O ; WO_3,0.33H_2O ont été préparés par le procédé sol-gel et traités à 320°C [72, 84] Les fréquences collectées de ces travaux, ainsi que les attributions sont résumées dans le tableau 2.8.

Dans le cas de la phase monoclinique m-WO_3, on observe deux bandes séparées à 717 et 807 cm^{-1} attribuées aux vibrations de valence W-O et W=O [81]. La bande à 346 cm^{-1} correspond à la vibration ν(W-OH_2). Le même mode est observé vers 370 cm^{-1} dans WO_3, H_2O [81]. Ce glissement de fréquence est expliqué par la différence des conditions de coordination des molécules d'eau. La fréquence 416 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation δ(O-W-O) dans WO_3,1/3H_2O par comparaison avec d'autres études [85-86].

[72]	attributions	[84]	attributions
		34, 41, 88, 141, 166, 190, 234	Modes de résaux
176	WO_3, H_2O		
246 272	ν(W-OH_2)	270 280	δ(O-W-O) ; m-WO_3
333	δ(O-W-O)	346	ν(W-OH_2)
369 393	ν(W-OH_2)	416	δ(O-W-O) dans WO_3,1/3H_2O
660	ν(W-O-W)	630	Oxygènes pontants
672	δ(O-W-O)	715 717 805	m-WO_3
754	ν(W-O-W)		
820	ν(W = O)		
947	ν(W = O)	926, 942	ν(W = O)
1602 1622	H_2O		
3408 3543	OH^-		
3582	ν(O-H)		

Tableau 2.8 : Fréquences expérimentales (en cm^{-1}) et leur attribution trouvés dans la littérature pour les hydrates de WO_3.

2.9.4. COMPARAISON DES PHASES DE L'OXYDE DE TUNGSTENE AVEC L'HYDRATE (WO_3,1/3H_2O)

Différents types d'oxyde de tungstène – monoclinique, hexagonal, orthorhombique et une nouvelle phase orthorhombique stabilisée par du titane ont été étudiés [76]. Ces oxydes ont été préparés par la technique sol-gel à partir de H_2WO_4. La relation existant entre les différentes phases a été établie à partir des résultats de diffusion Raman. En effet, l'analyse de ces phases est basée sur le facteur (ou le nombre) d'octaèdres WO_6 que l'oxyde de tungstène possède selon la phase. Les vibrations de valence et de déformation de la liaison W-O se manifestent dans les régions [950-600] et [400-200] cm^{-1}, respectivement [76].

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés pour différentes phases de WO_3 (h-WO_3, o-WO_3, m-WO_3), après traitement thermique. En comparant les spectres des phases de l'oxyde de tungstène avec ceux obtenus pour la phase hydratée (WO_3,1/3H_2O) en présence de 5% de TiO_2, un certain nombre de résultats ont été mis en évidence.

- Les spectres montrent des différences remarquables. En effet le changement de phase se traduit sur le spectre de diffusion Raman, par un déplacement de quelques fréquences, l'apparition et/ou la disparition de certains pics. Ces modifications sont symptomatiques de changements structuraux.
- La bande à 806 cm^{-1} due au mode de valence O-W-O est une bande principale caractéristique de tous les échantillons.
- Les différentes bandes peuvent être classées en trois groupes s'accordant avec la région de la fréquence. Les vibrations externes d'une unité de [WO_6], considérée comme une pseudo-molécule isolée, se manifestent dans la région des faibles longueurs d'onde. Les vibrations internes comme les vibrations de déformation et de valence des liaisons de W-O peuvent se trouver dans la région de moyennes et hautes fréquences.

Les fréquences relevées ainsi que leur attribution pour les différentes phases de WO_3 en présence de 5% de TiO_2 sont résumées dans le tableau 2.9.

WO_3,1/3$H_2$0	h-WO_3	o-WO_3	m-WO_3	attributions	
			33		
		44	45		vibrations
53	57	61	60	$\nu(W_2O_2)n$	externes ou
69	64		71		modes de
		77	83		réseau
		91	94		
113	116				
	138	143	143		
		179	182		
		203			
237			242	modes de	
		253		déformation	
278	274	271	273	δ(O-W-O)	vibrations
		303			internes
335			326		
		374			
	654	636	638		
679	691	713	716	ν(O-W-O)	
805	805	807	806		
951	950			ν(W=O)	

Tableau 2.9 : Fréquences caractéristiques des quatre phases de WO_3 ainsi que leur attribution

Des couches minces de WO_3/TiO_2 pulvérisées sur alumine à partir d'un alliage de W/Ti ont été étudiées par spectrométrie de diffusion Raman [77]. Deux différentes phases – monoclinique et orthorhombique ont été mises en évidence dans la couche. Notamment des cristaux de WO_3 (monoclinique) et une couche de W-Ti-O (orthorhombique) se manifestent après le dépôt. En particulier deux bandes ont été observées dans le cas de la couche orthorhombique de W-Ti-O, qui différencient celle-ci de la phase monoclinique de WO_3. Ces bandes, à 640 et 690 cm^{-1}, ont été attribuées à la phase orthorhombique de WO_3.

2.9.5. STRUCTURE ELECTRONIQUE DE WO_3

La structure électronique de WO_3 a été largement étudiée par plusieurs auteurs et par diverses techniques : XPS [94, 95] , UPS [96, 9, 94], UV [97], mesures électriques [98, 99]. A température ambiante, le WO_3 stœchiométrique est isolant avec une bande interdite de 2.7 eV [9].

D.W. Bullett et collaborateurs [100] ont étudié théoriquement la structure de bande de WO_3 dans ses différentes phases et les modifications qui en découlent. Ces calculs ont été réalisés en partant du modèle cubique simple, en négligeant la distorsion des octaèdres WO_6, pour remonter par la suite jusqu'aux structures monoclinique et orthorhombique. Ainsi, ils ont calculé les densités d'état électronique de WO_3 dans les deux cas de figure. Ils en ont conclu que dans le cas d'une structure monoclinique, la largeur de la bande interdite de 2.4 eV, correspond au transfert de charge de O(2p) vers W(5d). Dans le cas de la structure orthorhombique, cette valeur est de 1.7 eV. La figure 2.10 donne les densités des états électroniques des deux structures.

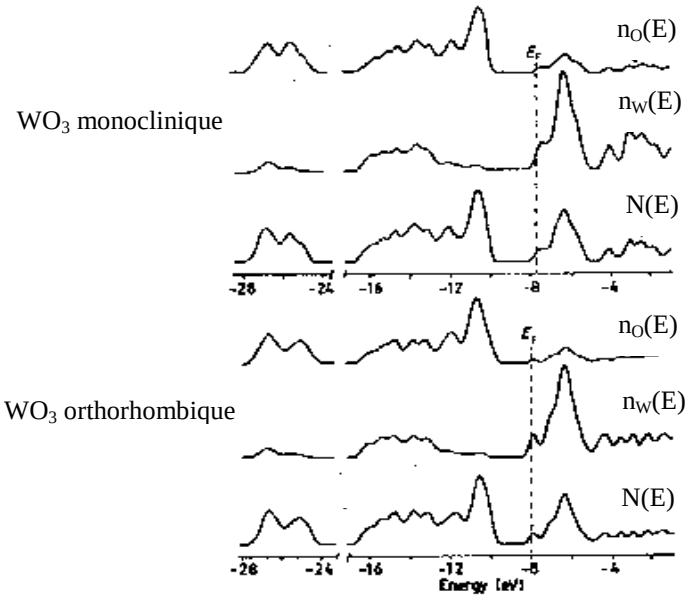


Figure 2.10 : Densité des états électroniques des structures monoclinique et orthorhombique de WO_3

Sur la base de ces résultats, on peut constater qu'au cours de la transition de phase γ-$WO_3 \rightarrow$ β-WO_3, il y a un changement important de structure de bande qui influence significativement les propriétés électriques de WO_3. Des études de conductivité, d'une part sur un monocristal et, d'autre part, sur un granulat fritté de WO_3 [99], ont été réalisées en fonction de la température. On a constaté que la résistance diminue en fonction de la température, qui est normal dans le cas d'un semi-conducteur. On note un changement dans l'évolution vers 300°C, attribué à la transition de phase de WO_3. La figure 2.11 montre la variation de la résistance d'un monocristal de WO_3 en fonction de la température.

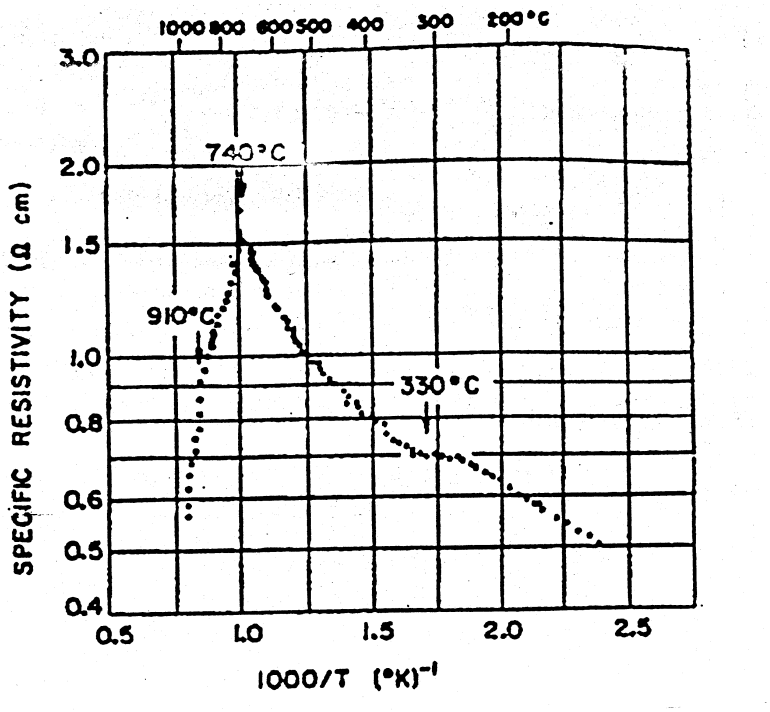


Figure 2.11 : Variation de la résistance d'un monocristal WO_3 en fonction de la température

Le trioxyde de tungstène stœchiométrique est isolant à 300 K avec un gap de 2.6-2.7 V [96, 9]. Cependant il est généralement non stœchiométrique, car il comporte des vacances d'oxygène, ceci cause une diminution de la résistance électrique. La déficience en oxygène influence largement les propriétés de transport en introduisant un état électronique dans la bande interdite (Figure 2.12).

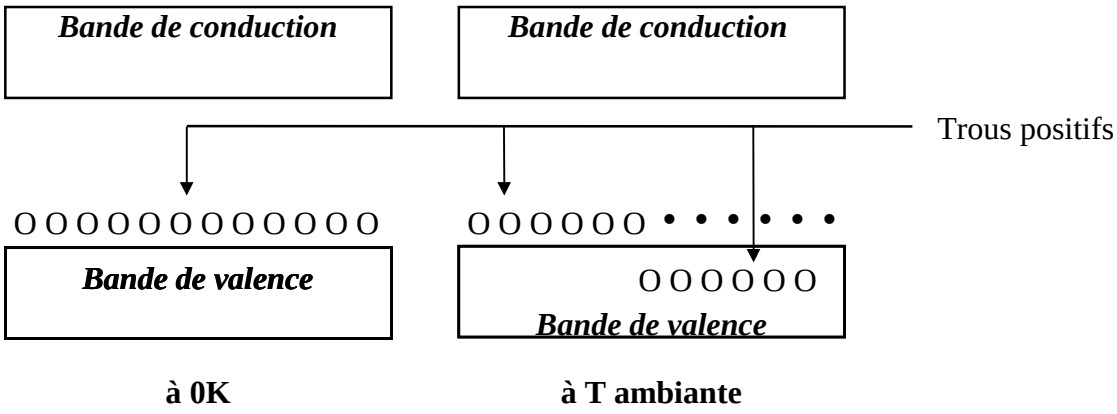

Bande de conduction
Bande de conduction
Trous positifs
O O O O O O O O O O O O
O O O O O O
Bande de valence
O O O O O O
Bande de valence
à 0K
à T ambiante

Figure 2.12 : Etats électroniques dans la bande interdite

Les états électroniques associés à la surface de WO_3 (001) avec des vacances d'oxygène, ont été étudiés par R.A. Dixon et collaborateurs [96] par spectroscopie de photoémission. Ils ont montré qu'à la suite d'un bombardement par des ions d'argon et d'un traitement thermique, on obtient des spectres (figure 2.13) sur lesquels, on voit apparaître, en fonction de l'énergie des photons, un nouveau pic à coté du pic de la bande de valence de O_{2p}, ce dernier pic caractérise la présence des états W_{5d}. Dans WO_3 stœchiométrique la bande de conduction est vide, mais lorsque l'on bombarde la matière, on réalise la réduction de W (VI) en W (V).

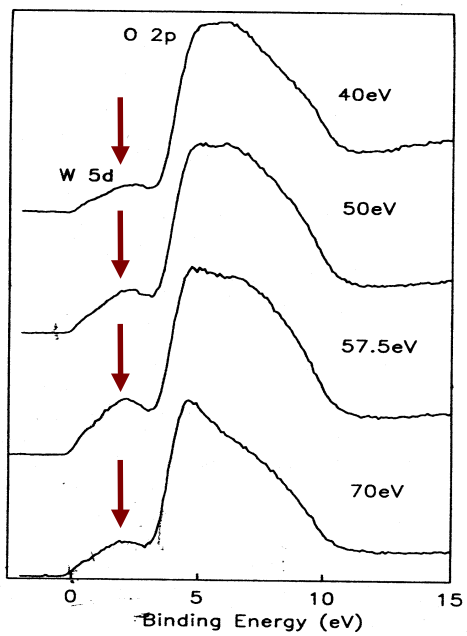


Figure 2.13 : Spectres de photoémission de WO_3 en fonction de l'énergie des photons

2.9.6. EFFET DE L'EAU SUR LE COMPORTEMENT THERMIQUE DE WO_3

Le comportement thermique de la poudre de WO_3 obtenue par grattage de la couche évaporée a été étudié [101]. La structure de WO_3 élaboré par évaporation peut être décrite comme $WO_x(OH)_yH_2O_z$, ou z représente l'eau moléculaire et y est le nombre d'hydroxyle OH supplémentaire, il s'agit d'une structure amorphe et poreuse.

L'analyse thermogravimétrique des poudres de WO_3 grattées a montré que l'échantillon soumis à l'air ambiant pendant 30h après l'élaboration, perd 4.5% de son poids entre 50 et 270°C et 1.1% entre 295 et 397%. Ces deux pertes correspondent à une perte d'eau. Selon les résultats des études calorimétriques et IR, les auteurs ont établi que la première perte entre 50 et 270°C est due à l'eau moléculaire alors que la deuxième vers 300°C correspond à l'eau produite par la réaction de la condensation de –W-OH (figure 2.14):

$$\text{-W-OH + OH-W- = -W-O-W + } H_2O$$

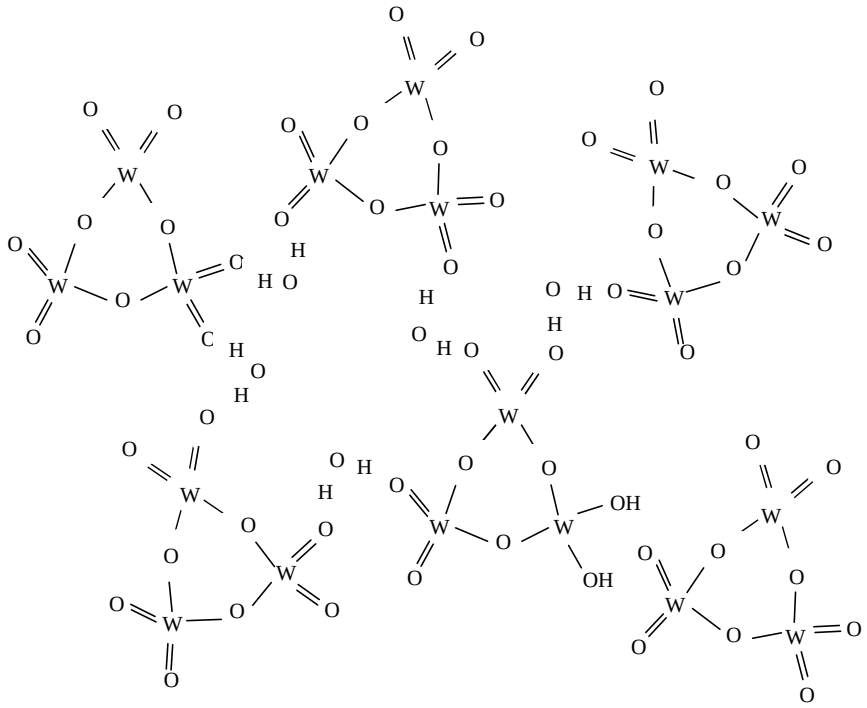


Figure 2.14 : Structure de WO_3 contenant de l'eau

Les résultats de DSC montrent un effet endothermique entre 50°C et 270°C qui est due à l'évaporation de l'eau ce qui est en bon accord avec les résultats de TGA. La surface de ce pic est de 172J/g. Entre 290°C et 360°C, deux pics exothermique et un pic endothermique se manifestent. L'effet exothermique, qui commence à 300°C est dû à la recristallisation de WO_3, est suivi par une effet endothermique (304°C) correspondant à l'évaporation de l'eau provenant de la condensation des –W-OH. En continuant le chauffage au-dessus de 320°C, la quantité de l'eau quittant l'échantillon diminue et le matériau commence à cristalliser. Dans le cas des poudres cristallines de WO_3, les auteurs n'ont pas trouvé des transitions significatives en utilisant les mêmes conditions par comparaison aux poudres grattées, amorphes. Dans le cas de la poudre traitée à 250°C pendant 15h, le résultat de DSC ne montre que le pic exothermique entre 300°C et 350°C correspondant à la transition. Pour que les groupes –W-OH puissent réagir, un mouvement atomique important est nécessaire. En traitant la poudre à 250°C pendant 15h, les groupes –W-OH réagissent et l'eau formée quitte l'échantillon.

Différents types d'hydrates de trioxyde de tungstène, élaboré par de la méthode sol-gel, ont été caractérisés par les auteurs [102]. Un traitement thermique à 320°C de l'échantillon (WO_3,H_2O) montre un changement de phase et on retrouve une structure semblable à celle de WO_3. Alors que dans le cas de l'échantillon de WO_3,$0.33H_20$ la structure ne change pas après le traitement thermique. La différence en température de la formation est l'origine de la structure du matériau précurseur de WO_3. Par exemple Li et col. [103] ont utilisé les spectres de FT-IR et des courbes de DTA pour examiner la décomposition thermique du sel du tungstène d'ammonium. Le spectre montre que le sel se décompose complètement en WO_3 à 400°C. La courbe de DTA a montré 2 pics endothermiques à 139 et 330°C qui correspondent à la décomposition des ions d'ammonium, et des pics exothermiques à 250°C et à 400°C sont du à la perte de l'eau et à la formation de la phase WO_3, respectivement.

Pour WO_3,H_2O Gotic et col. [102] ont observé une pic endothermique à 265°C et un pic exothermique moins intense à 315°C. Selon les auteurs le pic endothermique correspond à l'élimination des molécules d'eau liées structurellement alors que le pic exothermique est dû à la transition de phase de WO_3,H_2O à WO_3. Dans le cas de WO_3,$0.33H_2O$ les courbes de DTA sont différentes de celles observée pour WO_3,$0.33H_2O$. Elles montrent deux pics exothermiques à 480 et 490°C et un pic endothermique à 735°C. Les deux pics exothermiques ont été attribués à la transition de phase de WO_3,$0.33H_2O$ en WO_3.

Figlarz et col. [104] ont aussi étudié le comportement thermique de WO_3,$0.33H_20$. Les mesures de DSC montrent un premier pic endothermique à 80°C dû à la désorption de l'eau, et un deuxième pic endothermique à 350°C, dû à la déshydrations de l'eau. Le premier pic exothermique à ~400°C, selon ces auteurs, correspond à une transformation d'une phase super-métastable de WO_3 en une phase hexagonale métastable de WO_3, alors que le deuxième pic exothermique dû à la transition de la phase hexagonale de $W0_3$ en phase monoclinique. Ces transformations ont été présentées dans le schéma suivant :

$WO_3,0.33H_2O \leftrightarrow$ super-métastable $WO_3 \rightarrow$ hexagonal $WO_3 \rightarrow$ monoclinique WO_3

La formation des matériaux polymorphes de WO_3 et leur stabilité structurelle dépendent des conditions expérimentales. Plusieurs oxydes WO_3,nH_2O ont été décrit dans la littérature. Ils présentent une structure simple présentant des octaèdres WO_6 et des octaèdres (OH) WO_4(OH). Pecquenard et col. [92] ont étudié différents oxydes de tungstène hydratés, en présence et en absence de TiO_2. Les auteurs ont obtenu une poudre cristalline correspondant à $WO_3,H_2O_2,0.14H_2O$ par l'élaboration sol-gel. Après décomposition thermique il devient un oxyde amorphe et puis WO_3 monoclinique (m-WO_3). En présence de Ti (<5%) c'est $WO_3,0.33H_2O$ qui est obtenu même sans traitement thermique. La déshydrations de l'échantillon qui conduit aux oxydes WO_3 hexagonal et monoclinique habituels. Par contre une nouvelle phase métastable se forme entre 500 et 900°C. Cette phase ne peut pas être obtenue sans titane. Quelques % (~2%) de Ti suffisent à favoriser sa formation.

La courbe d'analyse thermique de la phase peroxo : WO_3,H_2O_2,nH_2O, obtenu à partir de WO_3 pur, montre la décomposition des groupes peroxo ($[O_2]/[W]$~1) à 200°C et une cristallisation à 390°C de la phase amorphe en WO_3 monoclinique stable. Le comportement thermique de la phase mixte de WO_3- TiO_2 est différent. Deux pertes de masse ont été observées correspondant au départ de l'eau adsorbée à 200°C (H2O/ WO_3~1) et de l'eau liée (H2O/ WO_3~0.33) entre 200°C et 400°C.

Wang et col. [105] ont étudié l'effet de la température de traitement et de la teneur en eau sur la propriété électrochromique de WO_3/ TiO_2. Le matériau WO_3 (90%)/ TiO_2 (10%) examiné a été élaboré par de la méthode sol-gel. L'analyse thermique (TG-DTA) montre un effet endothermique à ~120°C qu'on a attribué à la perte de l'eau adsorbée à la surface et de quelques résidus organiques. A 300°C un autre pic endothermique bien visible se manifeste, correspondant à une perte de 5% en poids qui peut être dû à la perte de l'eau chimisorbée et probablement à la décomposition totale des groupes peroxo du gel. En comparant ces résultats avec ceux obtenus dans le cas de WO_3 pur qui perd de l'eau à ~100°C, les auteurs ont établi que le matériau mixte de WO_3/ TiO_2 a perdu son eau à une température plus élevée ce qui peut être expliqué par un effet de stabilisation dû à Ti.

2.10 LE DIOXYDE DE TITANE

Le dioxyde de titane cristallise dans différentes phases, l'anatase, la brookite et le rutile. L'anatase et le rutile sont quadratiques, mais non isomorphes, la brookite est orthorhombique.

- L'anatase a un groupe de symétrie $C_{4h}^{(19)}$, il comprend huit molécules par maille. Chaque atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène pratiquement équidistants et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane.
- La brookite a un groupe de symétrie $D_{2h}^{(15)}$, il comprend huit molécules par maille. Les octaèdres TiO_6 sont disposés en chaînes parallèles à la direction [001], celles-ci en couches parallèles [100].
- Le rutile a un groupe de symétrie $D_{4h}^{(14)}$, il comprend deux molécules par maille.

2.10.1. ETUDE PAR SPECTROMETRIE VIBRATIONELLE DE TiO_2

Les auteurs [107] ont étudié deux types de poudres commerciales de TiO_2 par différentes techniques spectroscopiques.

- Poudre de TiO_2-DT51
- Poudre de TiO_2-DT52 + 10% WO3

Dans le cas de la poudre TiO_2-DT52, l'étude par spectroscopie infrarouge donne les renseignements suivants :

- raie à 474cm^{-1} et plusieurs composants dans la région de 500-900 cm^{-1} avec deux épaulements vers 800 cm^{-1} et ~700 cm^{-1} correspondant aux modes de vibration skeletal des liaisons O--Ti—O de la phase anatase.
- Des bandes dans la région 1300-1000 cm^{-1} sont associés aux interactions des ions de sulfates et de sylphides avec la surface de TiO_2. Ces raies disparaissent après un traitement thermique à 700°C pendant 17h.
- Après un traitement thermique à 700°C (17h) le pic principal à 474 cm^{-1} est déplacé à 489 cm^{-1} et de nouveaux pics se manifestent à 580 et 630 cm^{-1} qui peuvent être expliqués par des variations de taille des particules ou l'augmentation de la cristallinéité de l'anatase de TiO_2.
- Après un traitement thermique à 700°C (48h) deux nouveaux pics à 530 et 655 cm^{-1} et deux petits épaulements à~400 et ~730 cm^{-1} se manifestent.
- Après un traitement thermique à 700°C (120 h et 180 h) les deux pics à 530 et 400cm^{-1} augmentent d'intensité. Ces absorptions sont symptomatiques correspondent aux grandes particules de TiO_2 de la phase rutile [108, 109]

Dans le cas de TiO_2 – DT51, l'étude par spectroscopie FT-IR montre les points suivants:

- La distribution des intensités des pics est identique de celle de DT52
- Après un traitement thermique à 700°C (17h) des pics à 525 et 650 cm^{-1} se manifestent avec un épaulement à 745 et une bande faible à 400 cm^{-1}.
- Après un traitement thermique à 800°C, c'est le pic à 410 cm^{-1} qui évolue.
- Dans l'échantillon traité à 700°C pendant 180h, l'intensité du pics à 650 cm^{-1} diminue par rapport à celles des autres pics.

2.10.2. LE MELANGE WO_3/TiO_2

A cause de leurs applications comme catalyseurs, capteurs de gaz ou photoélectrodes, les mélanges d'oxydes ont suscité l'intérêt des chercheurs. Il est devenu important de caractériser les différents types de mélanges d'oxydes de WO_3 et TiO_2. Plusieurs auteurs ont étudié leur propriétés catalytiques [110, 111, 112], électriques [113], photoélectriques [114, 115] et structurales [116-, 117, 92].

En se basant sur le diagramme de phase (figure 2.15) du mélange WO_3 et TiO_2, on peut constater que dans le mélange les phases des deux oxydes sont bien séparées, et au cours de la solidification c'est une décomposition qui se manifeste.

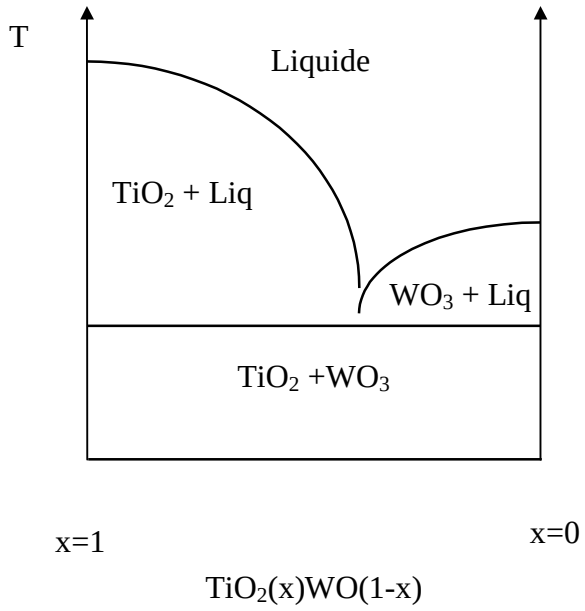


Figure 2.15 : Diagramme de phase du système binaire WO_3/TiO_2

Par contre, dans la littérature plusieurs auteurs [119, 113, 110, 112] ont étudié des matériaux catalytiques de WO_3 supporté par TiO_2 et montrent qu'il existe des liaisons surfaciques entre des grains de TiO_2 et de WO_3. Il s'agit de liaisons chimiques entre les atomes de tungstène et les atomes d'oxygènes de TiO_2. A. Guttierez et collaborateurs. [113] ont étudié WO_3 supporté par plusieurs types d'oxydes par spectroscopie UV-Visible.

Ils ont constaté, que contrairement au système WO_3 sur alumine, le système WO_3/TiO_2 sur alumine révèle des contacts électroniques entre des centres de tungstène et de titane.

Burrows et collaborateurs [112] ont établi un modèle présentant la structure de surface dans le cas de grains de TiO_2 couverts par quelques couches atomiques de WO_3 (figure 2.16). Ils affirment qu'il s'agit d'espèces WO_5 et WO_4 formant des liaisons W-O-Ti sur la surface de TiO_2. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de F. Hilbirg et collaborateurs [119]. Avec des mesures XANES et EXAFS, ils sont arrivés aux mêmes constatations.

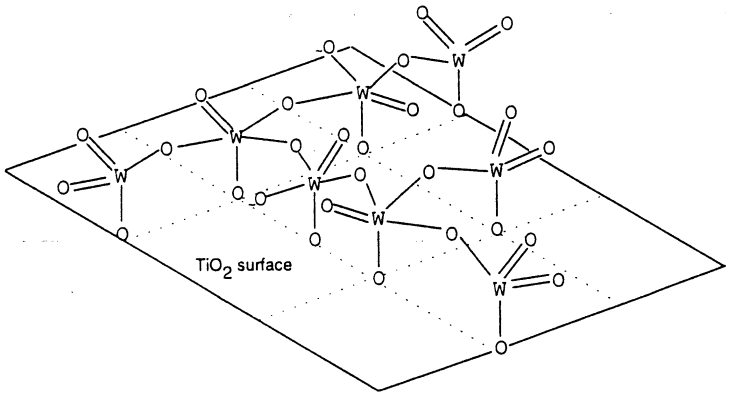


Figure 2.16 : Modèle de surface dans le cas de grains de TiO_2 couverts par des couches atomiques de WO_3

Pecquenard et collaborateurs. [92] ont caractérisé plusieurs composés de WO_3 hydratés (WO_3, nH2O) seuls ou en présence de différentes quantités de TiO_2. Ils ont montré qu'à partir de ces différents composés hydratés on peut élaborer des composés de WO_3 avec différentes structures. Cependant ces structures ne sont pas stables à température ambiante. Par contre ils ont trouvé une nouvelle phase métastable de WO_3 formée entre 500°C et 900°C. Cette phase, orthorhombique mélangée avec une phase monoclinique, ne se manifeste pas sans Ti. Elle se manifeste même en présence de 2% de Ti.

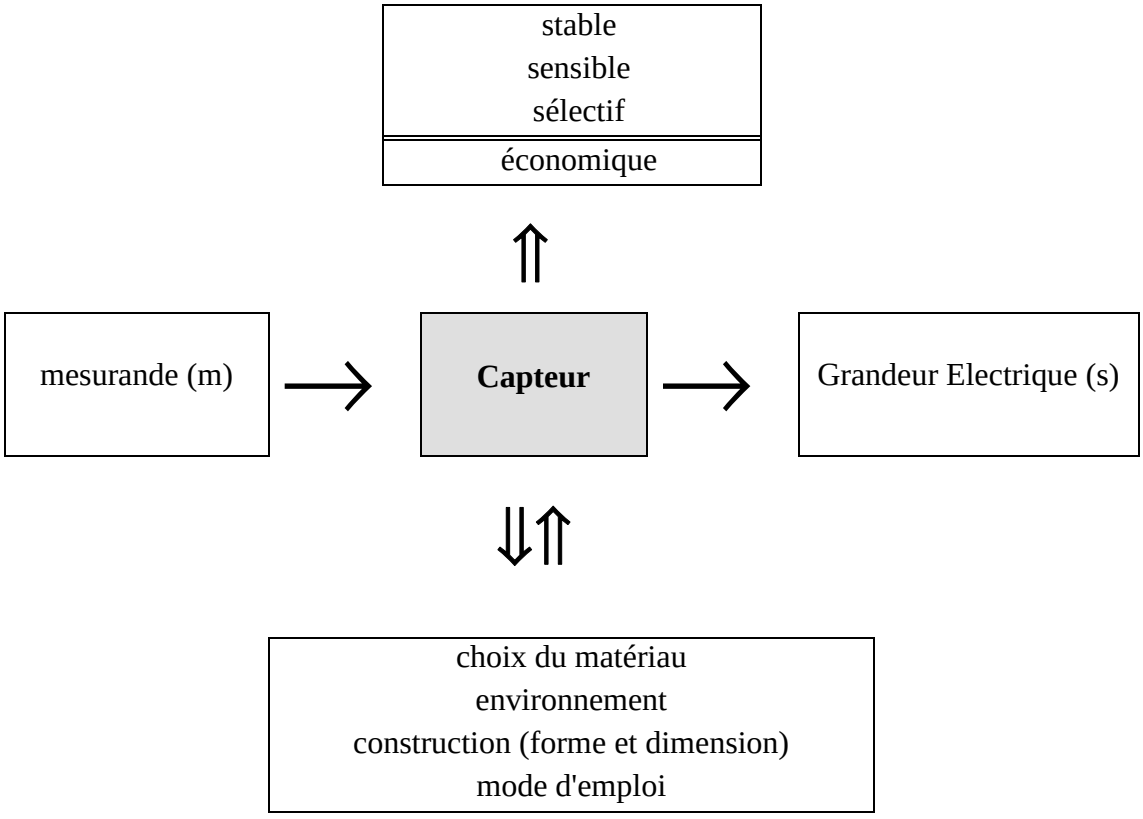
Depero et collaborateurs [120] ont étudié les propriétés structurales des couches minces des oxydes mixtes de tungstène et de titane par rayons X. Ils ont élaboré ces couches par pulvérisation à partir d'alliage de W-Ti. En examinant les couches après différents traitements thermiques, (773K et 1073K) ils ont trouvé que le titane peut diffuser dans le WO_3 (773K) et modifier sa structure cristallographique.

Sangaletti et collaborateurs [116] ont étudié des couches minces pulvérisées avec deux différents rapports W/Ti (10% et 20% Ti). Après avoir traité les couches à haute température, ils ont observé la précipitation de cristaux enrichis en WO_3, avec une phase monoclinique sur la surface de la couche pour les deux échantillons. Par contre, ils ont trouvé que dans la couche avec 20% de Ti, le WO_3 est resté dans une phase orthorhombique. Dans les couches élaborées à partir d'une cible de tungstène pur, le WO_3 était toujours dans la phase monoclinique. Ils ont conclu que le titane peut stabiliser le WO_3 dans une phase autre que la phase monoclinique à température ambiante, à laquelle WO_3 a normalement une structure monoclinique.

CHAPITRE 3

TECHNIQUES DE SYNTHESE ET D'ANALYSE DES COUCHES MINCES ET/OU EPAISSES

Le capteur conditionne la saisie de l'information, il doit être sensible, stable et très souvent sélectif. D'autre part, leur multiplication dans des réseaux de mesure et leur utilisation en grand nombre exigent leur fabrication à très faible coût. Le schéma suivant donne un résumé sommaire d'un capteur, de son rôle, de ses caractéristiques et des conditions de sa réalisation .



A travers ce schéma, deux points primordiaux paraissent à l'origine de la réussite d'un capteur : choix du matériau le constituant, sa réaction (sa réponse) vis-à-vis de l'environnement en contact. Il est donc évident que l'élaboration et l'état de surface des couches minces destinées à cet usage, soient choisis et contrôlés avec le plus grand soin.

3.1 CAPTEURS DE COMPOSITION GAZEUSE

Les capteurs de mesure en continu de la concentration d'une espèce chimique dans un mélange gazeux connaissent un développement important, plus particulièrement lié au contrôle des combustions avec la double motivation d'économie d'énergie et de réduction de la pollution atmosphérique. De nombreux nouveaux capteurs de composition gazeuse (oxydes semi-conducteurs) concernent des molécules consommées ou produites lors de l'oxydation ou de la réduction des combustibles fossiles tels que O_2, CO, CO_2, ...

En prenant en compte toutes ces considérations nécessaires, plusieurs points nous paraissent à l'origine de la réalisation et la réussite d'un capteur.

1 - Il faut tenir compte des états de surface de ces oxydes en particulier l'oxygène et les groupements hydroxyles adsorbés en surface. Puisque ces espèces sont des éléments constitutifs de l'atmosphère à analyser, susceptibles d'évoluer avec les conditions expérimentales de pression et de température, ces différentes espèces constituent des interférents vis-à-vis du gaz à détecter. Elles conditionnent souvent la stabilité du matériau dans le temps et peuvent aussi agir comme inhibiteur ou promoteur de l'adsorption du gaz à détecter.

2 - Au niveau de la texture et de la microstructure, il convient de choisir des matériaux à grande surface spécifique afin d'augmenter la sensibilité du capteur. Ceci conduit à l'utilisation d'échantillons frittés et poreux élaborés à partir de matériau pulvérulent.

3 - Compte tenu de la nature des mécanismes réactionnels qui interviennent, ces capteurs sont mis en œuvre doivent travailler à des températures souvent comprises entre 300 et 500 °C. Une élévation de température favorise les vitesses de réaction et par suite, améliore les temps de réponse et la réversibilité du capteur. Cependant, le choix de la température de travail s'avère parfois délicat si l'on tient compte que ce paramètre détermine aussi la nature et la concentration des états de surface et par suite la réactivité même du capteur vis-à-vis de divers gaz.

3.2 NOTION DE SURFACE

La notion de surface dépend de l'échelle en profondeur que l'on considère. La surface d'un solide peut être considérée comme étant formée de la couche atomique de surface. Dans ce cas, le réseau géométrique de surface est la stricte continuité du volume. Cependant cette situation n'est pas stable et peut varier suivant le mode de préparation de la surface. Les traitements de surface font appel à une notion plus profonde de cette dernière (quelques dizaines de nanomètres). La surface peut être aussi regardée du côté de son interaction avec le milieu environnant : monocouches adsorbées.

3.3 TECHNIQUE D'ELABORATION

Le tungstène élément de transition est caractérisé par une valence variable, ce qui entraîne l'existence d'oxydes correspondant au principaux degrés d'oxydation ; en outre, ont été caractérisés des oxydes intermédiaires dont la non stœchiométrie a été nettement établie. La technique d'élaboration des oxydes de tungstène, en particulier, stœchiométrique est bien maîtrisée (WO_3 existe dans le commerce). L'intérêt de ces composés réside dans l'existence de ces oxydes non stœchiométriques qui peuvent présenter de bonnes propriétés électriques et une bonne réactivité avec le milieu environnement.

Pour synthétiser les matériaux que nous avons étudiés, le procédé sol-gel est un procédé original et peut répondre à un ensemble de propriétés apparemment inconciliables entre elles.

3.4 LE PROCEDE SOL-GEL

3.4.1. GENERALITES

L'originalité du procédé sol-gel réside dans l'obtention, à basse température (chimie douce), d'un matériau ou d'une poudre de structure généralement amorphe qui fournit un verre ou un céramique par traitement thermique ultérieur [121].

L'idée de base de ce procédé consiste à gélifier un sol (suspension, dans un liquide, de particules de taille inférieure à 0.1µm, ou liquide constitué d'un précurseur organique ou inorganique) et de créer progressivement un réseau tridimensionnel d'oxyde par une étape d'hydrolyse suivie d'une étape de polymérisation ou condensation de précurseur. On obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment un gel : un « quasi solide » qui peut être rigide (gel de silice) ou élastique comme la gélatine. Un traitement thermique de séchage et de densification de ce gel conduit ensuite au matériau [122, 123].

Cette technique a été largement utilisée, d'abord pour fabriquer des combustibles nucléaires dans les années 60, puis pour élaborer des catalyseurs, des verres ordinaires mais surtout hybrides, des céramiques (composites ou non), des dépôts en couche mince, des fibres, etc. [121, 124].

Cette nouvelle voie de synthèse par procédé sol-gel a été souvent utilisée pour les avantages qu'elle a pu offrir par rapport à la voie traditionnelle des poudres (procédé classique de fusion nécessitant des températures élevées, de l'ordre de 1400°C [123,] :

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés et frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles,

- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs,
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée,
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.

Le procédé sol-gel permet surtout d'élaborer des verres de plusieurs variétés qui peuvent ainsi s'adapter aux domaines d'applications envisagés. Il est aussi utilisé pour préparer des matériaux organiques ou minéraux. La figure 3.1 donne un schéma sommaire et général des étapes nécessaires à l'obtention d'un verre ou d'un matériau organique ou inorganique [123].

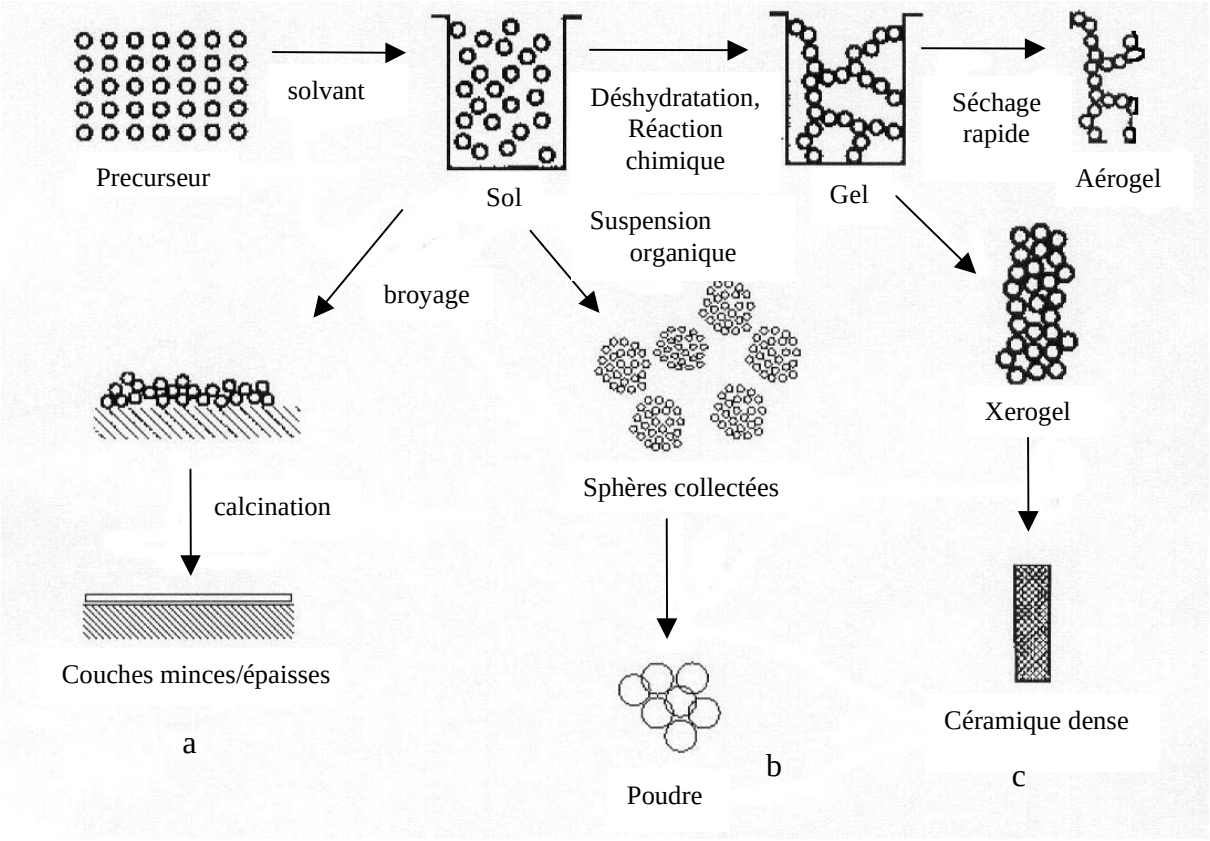


Figure 3.1. Schéma sommaire et général des étapes suivies pour obtenir :
a - un matériau inorganique, b - un matériau organique, c - un verre ou un céramique.

Il est évident que la structure du composé dépend principalement des mécanismes et des cinétiques des réactions mises en jeu. La structure et la morphologie du matériau obtenu dépend fortement de la contribution relative de chacune des réactions. Cette contribution peut être optimisée par un contrôle minutieux des conditions expérimentales relatives aux paramètres propres :

- Aux molécules, autrement dit, la nature à la fois de l'atome et des groupements et la structure du précurseur moléculaire ;
- Aux conditions de synthèse telles que la concentration en eau par rapport au composé, la nature du catalyseur, le pH du milieu, la nature du solvant et la température de réaction.

Les caractéristiques du matériau peuvent par conséquent varier selon les cas. Dans ce qui suit, nous allons discuter les mécanismes réactionnels mis en jeu.

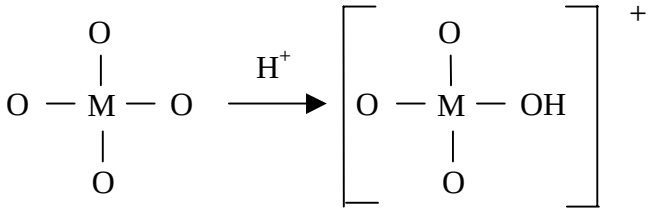
3.4.2. ELABORATION DES GELS

La préparation des gels fait intervenir des réactions de polymérisation inorganiques. Deux voies sont utilisées.

3.4.2.1 Voie inorganique

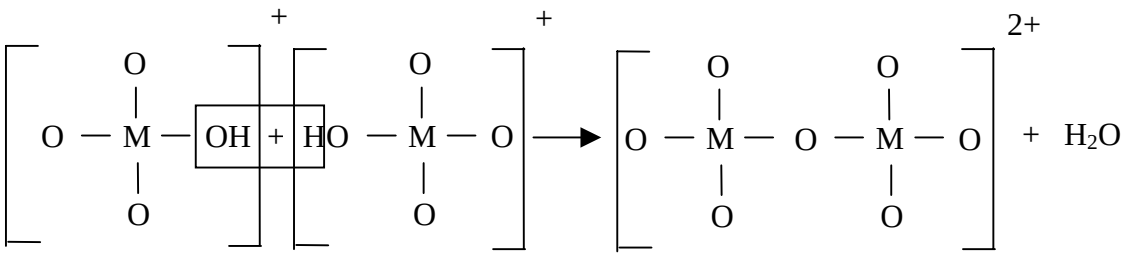
Cette voie utilise des solutions aqueuses de sels minéraux (chlorures, nitrates …..). La réaction fait intervenir deux étapes :

1, acidification de la solution aqueuse qui conduit à la formation d'espèces protonées



Où M est un métal (Si, Al, Ti, etc.)

2, Polycondensation avec élimination des molécules d'eau

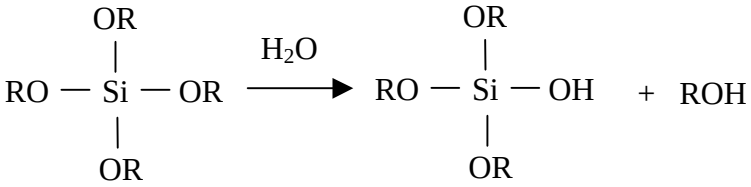


On obtient ainsi un réseau d'oxydes polymériques qui forment le gel. Cette voie est utilisée dans les procédés de fabrication industrielle des poudres, mais le contrôle des nombreux paramètres qui le régissent est souvent délicat, surtout dans un milieu concentré.

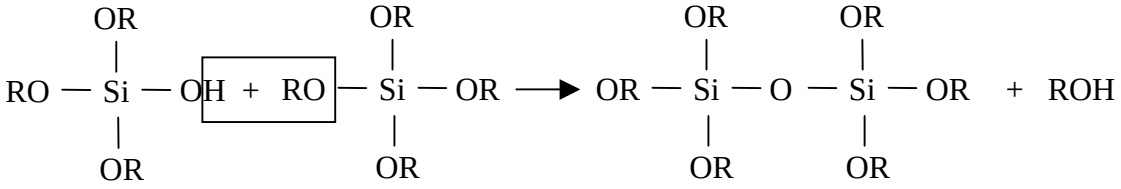
3.4.2.2 Voie organo-métallique

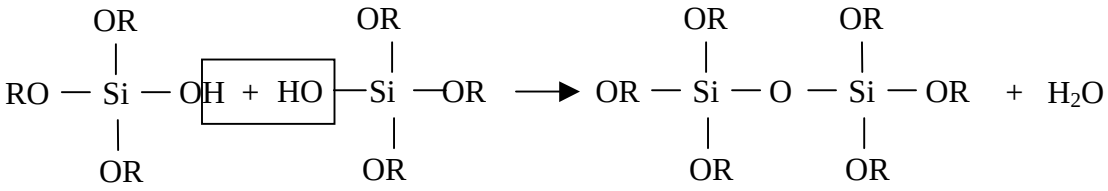
Cette voie utilise des précurseurs tels que les alcoxydes $M(OR)_n$ où M est un métal, R un radical organique (de type méthyle, éthyle, etc.) et n le degré de valence du métal. Deux étapes interviennent dans la réaction :

1 - hydrolyse de l'alcoxyde (exemple avec M=Si)



2 - condensation avec élimination de molécules d'alcool ou de molécule d'eau





Cette condensation se poursuit jusqu'à la disparition totale des groupements OH ou OR au profit des pontages métal - oxygène – métal et conduit à une structure continue tridimensionnelle comportant encore des groupements hydroxyles terminaux.

Les gels obtenus par cette voie permettent la préparation de nouveaux matériaux amorphes ou cristallins, avec une large diversité dans la mise en forme, une meilleure pureté et une grande homogénéité [121, 122]

3.5 ELABORATION DE MATERIAUX ORGANIQUES, INORGANIQUES PAR SOL-GEL

3.5.1. PRINCIPE

La formation de gel à partir de précurseurs minéraux ou organiques est basée sur les propriétés qu'offrent certain alcoolates ou alcoxydes métalliques de subir une réaction d'hydrolyse (l'eau est la plupart du temps mélangée à un alcool dans lequel elle est miscible en toute proportion).

D'un point de vue macroscopique, la nature de la phase solide formée à partir de ces précurseurs moléculaires dépend principalement des cinétiques relatives des deux réactions qui affectent beaucoup les propriétés des matériaux développés par la méthode sol-gel. Il y a ainsi une forte liaison entre les mécanismes de l'hydrolyse et de la condensation et la croissance des particules et par la suite la structure de ces matériaux synthétisés.

3.5.1.1 Influence de quelques paramètres

a - Catalyseur

L'un des moyens permettant de contrôler l'hydrolyse et la condensation consiste à ajuster le pH de l'eau utilisée pour l'hydrolyse [126].

L'hydrolyse en milieu basique donne un gel formé d'un ensemble de particules sphériques alors que celui préparé en milieu acide a une structure fibreuse.

b - Influence de la concentration en eau

L'un des paramètres externes qui influence la structure du matériau obtenu par voie sol-gel est la concentration en eau. L'effet essentiel produit par l'augmentation ou la diminution de la concentration d'eau (proportion stœchiométrique nécessaires à la réaction) est l'avancement de la réaction d'hydrolyse suivant un sens ou l'autre. Le rapport $h=H_2O/H_2WO_4$ affecte fortement la taille et la masse des matériaux formés.

c - Effet de la température

Le fait d'augmenter la température accélère les réactions d'hydrolyse et condensation, mais affecte très peu la structure des matériaux formés.

3.5.1.2 Choix des catalyseurs et des solvants

Le précurseur étant du H_2WO_4 ; produit commercial, le solvant le plus apprécié est l'eau.

La catalyseur utilisé pour l'hydrolyse et la condensation du H_2WO_4 est l'ammoniaque NH_4OH. En travaillant en milieu basique les réactions mènent à la formation d'un gel constitué d'un ensemble de particules sphériques.

3.5.2. FABRICATION DES CAPTEURS

Les capteurs ont été développé par la technologie d'élaboration de couches épaisses « sérigraphie » en utilisant les poudres. Cette technique, très répandue pour les dépôts de couches épaisses, consiste à utiliser un produit pâteux : résultat d'un mélange du produit de base (WO_3 ou WO_3/TiO_2) avec des matériaux auxiliaires (terpignol et liant). Le liant se compose d'ethylcellulose. Ce produit pâteux est ensuit déposé sur le substrat (alumine) à travers une grille. Un traitement thermique à 800°C pendant une heure permet d'évaporer les produits auxiliaires et d'obtenir la couche épaisse de WO_3 ou WO_3/TiO_2.

La pâte est déposée sur un support en alumine, équipé d'une structure interdigitale, pour permettre de faire des mesures électriques. La structure interdigitale est constituée de deux électrodes en platine déposées par pulvérisation. Nous avons de même, équipé le capteur de deux autres électrodes en platine (pour la tenue en température) permettant le chauffage comme le montre la figure 3.2.

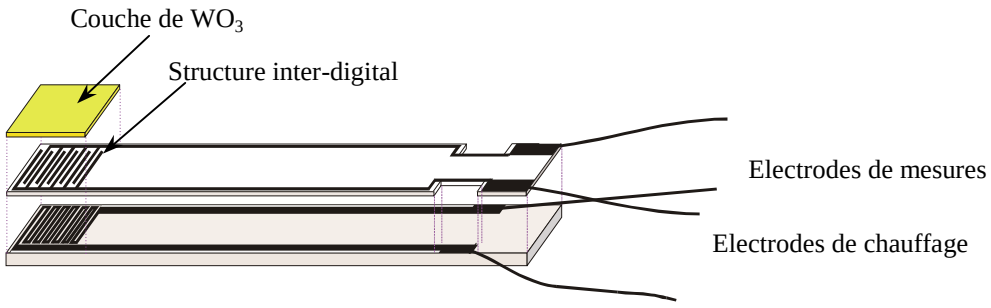


Figure 3.2 : Structure des capteurs

3.6 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

3.6.1. MESURE DE LA SENSIBILITE

La figure 3.3 montre le montage du système utilisé pour mesurer la sensibilité des couches de WO_3/TiO_2 à NO_2. Les mesures ont été effectuées dans un courant de gaz humide avec un débit de 500 cm^3/min contenant 10, 30 et 100 ppm de NO_2. Pour régler la composition des différents gaz, nous avons utilisé trois types de gaz :

- N_2 – 99.9999 %
- N_2(60%) / O_2(40%) – 99.9999 %
- 300 ppm NO_2 dans N_2 – 99.9999 %

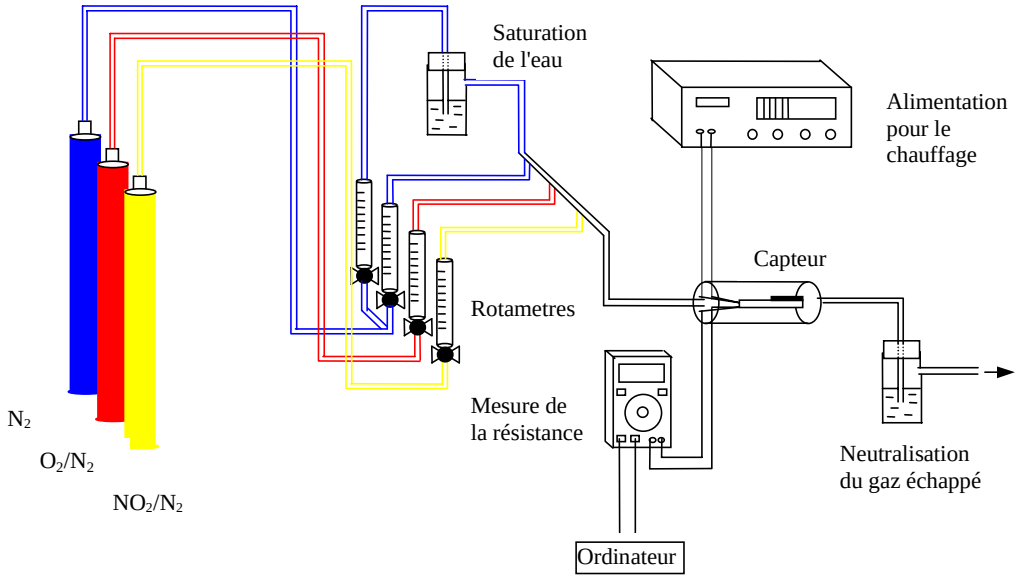


Figure 3.3 : Montage du mesure de la sensibilité

Le courant des différents gaz est réglé par des rotamètres. Pour obtenir par exemple 10 mbar comme pression partielle de l'eau, nous faisons passer 166.6 cm^3/min de N_2 à travers l'eau. Pour mesurer la sensibilité à différentes températures, il suffit d'appliquer différents voltages pour le chauffage. Le contrôle de la température de chaque capteur a été effectué à l'aide d'une caméra pyrométrique

3.6.2. CALORIMETRIE

Les mesures de DSC ont été réalisées avec un appareil METTLER TA 8000, dans un domaine de température allant de 25°C à 500°C, et avec un appareil SETARAM, dans un domaine de température allant de 25°C à 800°C, sous atmosphère d'argon. Les spectres ont été enregistrés avec une vitesse de chauffage de 20°C/min et de 10°C/min dans le cas de l'appareil METTLER TA 8000 et celui de SETARAM, respectivement. La figure 3.4 donne un schéma du calorimètre utilisé.

Les techniques de DSC sont bien adaptées pour l'étude des transitions de phase, en observant le changement de quantité de chaleur au cour du chauffage ou du refroidissement des échantillons.

1 : Couvercle de protection
2 : Couvercle calorifugé
3 : Creuset placé sur la tête de mesure
4 : Sortie de gaz de balayage
5 : Bloc du four en argent
6 : Elément chauffant plat
7 : Résistance thermique
8 : Bride de refroidissement
9 : Doigt réfrigérant
10 : Ressort d'assemblage du four
11 : Arrivée de gaz sec pour éviter la condensation
12 : Arrivée de gaz de balayage
13 : Signal A.C.D à amplifier

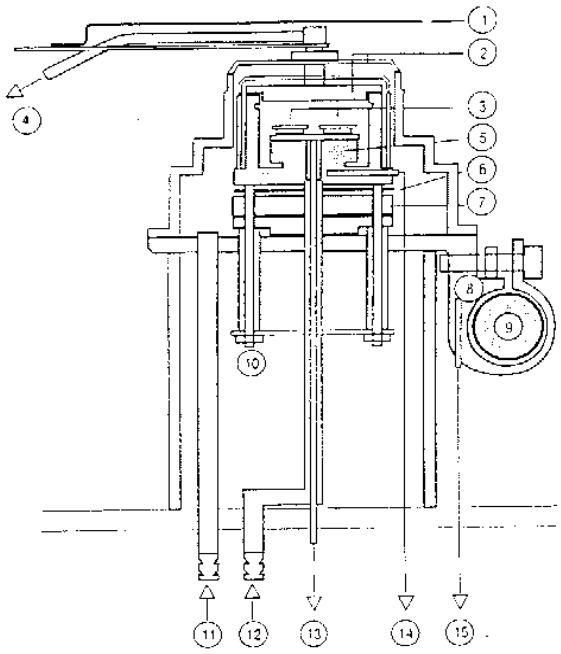


Figure 3.4 : Schéma de l'appareil DSC

3.6.3. SPECTROSCOPIE DE DIFFRACTION X

La caractérisation structurale est effectuée sur des couches épaisses à l'aide d'un appareil PHILIPS, équipé d'un tube à rayons X délivrant la radiation $\lambda_{K\alpha}$ du cuivre (1.5418 Å).

Pour enregistrer les spectres en fonction de la température, nous avons mis au point un porte échantillon adapté présenté sur la figure 3.5. Les mesures étant effectuées sur des capteurs, le système de chauffage est monté entre les deux électrodes prévues à cet usage.

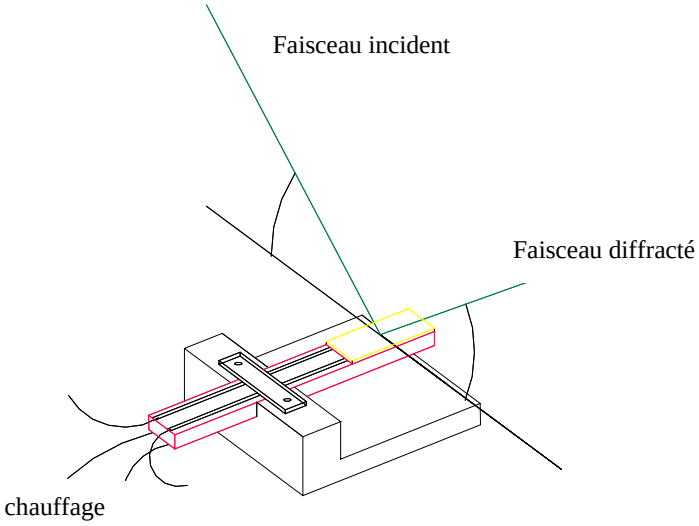
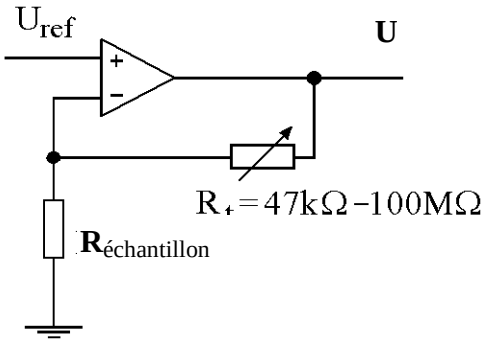


Figure 3.5 : Dispositif pour les manipulations de RX

3.6.4. MESURES ELECTRIQUES

Pour les mesures électriques, nous avons utilisé la méthode de voltage constant, dans un domaine de température allant de 200°C à 650°C, dans l'air. Le principe de cette technique consiste à conserver la même valeur de tension aux bornes des électrodes de mesure. En effet, par limitation de cette valeur, on pourrait éviter les effets de polarisation de l'échantillon, qui pourrait fausser les mesures. La figure 3.6 montre un schéma du montage.



$$R_{échantillon} = \frac{U_{ref}}{U - U_{ref}} R_t$$

Figure 3.6 : Dispositif expérimental utilisé pour la méthode de voltage constant

3.6.5. SPECTROMETRIE RAMAN ET INFRAROUGE

Les techniques vibrationnelles de diffusion Raman et d'absorption (réflexion) Infrarouge sont deux techniques complémentaires. Un assemblage atomique lié par des liaisons chimiques est le siège d'un nombre limité de vibrations permanentes. Si un mode de vibration fait varier le moment dipolaire d'une liaison chimique, l'assemblage atomique absorbera le rayonnement Infrarouge à une longueur d'onde bien appropriée, caractéristique de la liaison chimique qui vibre. Le mode est dit actif » en Infrarouge.

L'activité Raman est moins simple à prévoir puisque dans ce cas, il s'agit d'un phénomène secondaire de diffusion avec changement de fréquence : le rayonnement lumineux incident utilisé pour exciter la diffusion Raman correspondant à un champ oscillant E, induit dans l'assemblage atomique précédemment considéré polarisable, un moment dipolaire μ induit.

$$|\mu| = |\alpha E| = \alpha E_o \cos 2\pi \nu_o t$$

où α = tenseur de polarisabilité
Eo = amplitude du champ électrique
ν_o = fréquence de la radiation incidente

Si un mode de vibration fait varier l'un quelconque des termes du tenseur de polarisabilité, le phénomène de diffusion Raman sera observé et le mode de vibration correspondant sera actif en Raman.

Il apparaît ainsi que les modes de vibration pourront être actifs soit en Infrarouge soit en Raman soit pour les deux, soit totalement inactifs. Parmi ces deux techniques, la spectrométrie Infrarouge est largement utilisé dans l'analyse des couches. Mais, absorption Infrarouge et diffusion Raman présentent un certain nombre d'inconvénients. La spectrométrie vibrationelle présente un intérêt certain pour la caractérisation des dépôts minces et/ou épais:

- C'est une technique non destructive ;
- C'est une technique originale pour la caractérisation des liaisons chimiques, et non pas uniquement les éléments présents dans un échantillon ;

3.6.6. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Une appréciation plus directe de l'environnement du titane, environnement qui préciserait sa localisation réticulaire ou extra réticulaire, pourrait venir de la spectroscopie UV-visible, réputée pour être une puissante technique dès lors qu'il s'agit de caractériser la sphère de coordination des ions de transition, d^n n ≠ 0 ou 10. Les bandes de transfert de charge peuvent être observées. Elles correspondent à des transitions électroniques entre les orbitales d pleines du métal et des orbitales moléculaires • vides du ligand ou des orbitales • pleines de ligand vers les orbitales d vides du métal. Elles rendent compte du caractère oxydo-réducteur du métal et de ses ligands. La fréquence de ces bandes de transfert de charge varie avec la nature du métal et celle du ligand et pour un même métal et un même ligand, avec la coordinence.

Cette technique pourrait donc, en principe, nous éclairer sur la symétrie de la sphère de coordination du titane et ainsi nous informer sur sa localisation. Ceci revient à exciter la transition O(2p) $\rightarrow$ Ti(3d) de TiO_2 et la transition O(2p) $\rightarrow$ W(5d) de WO_3 dans un domaine surfacique de l'ordre de 200 à 300 nm.

CHAPITRE 4

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

Comme nous l'avons déjà signalé, la présence d'azote lors de la combustion conduit à la formation de différents oxydes d'azote, dont 95% existent sous forme de monoxyde d'azote. En présence de l'air, NO est oxydé en NO_2. Notre objectif est de développer des systèmes de contrôle du dioxyde d'azote du niveau du pot catalytique.

A cause de leurs propriétés semi-conductrice, catalytique ou encore photoélectrique, les oxydes de tungstène sont choisis comme matériau de base de la partie sensibles de ceux-ci. Nous avons donc décidé d'aborder l'étude de la formation de couches épaisses de WO_3 et WO_3/TiO_2 sur alumine et de développer dans un premier temps une approche structurale des phénomènes qui se produisent au niveau de la surface lors de l'adsorption et de la désorption des gaz à détecter à haute température, puisque la température de fonctionnement de ces capteurs est comprise entre 300-500°C.

Dans ce travail, deux types d'échantillons ont été étudiés :

- Des poudres pures et mixtes de WO_3 et WO_3/TiO_2 (avec différents pourcentages massiques de TiO_2), par voie chimique et ayant subit le même traitement thermique.
- Des couches épaisses d'épaisseur de l'ordre de 100 à 200 μm, réalisées à partir de ces mêmes poudres.

WO_3 ou WO_3/TiO_2
Platine
Al_2O_3

Le choix des constituants ainsi que le mode de synthèse d'un matériau ayant une influence considérable sur les propriétés et la structure de celui-ci, nous allons, au préalable, décrire le mode opératoire. Nous consacrons la suite de ce chapitre à la présentation des résultats expérimentaux et leur discussion.

1ère Partie

4.1 ELABORATION ET CARACTERISATION DE WO_3 ET WO_3/TiO_2

4.1.1. ELABORATION

4.1.1.1 Mode opératoire

Le mode opératoire résulte de plusieurs essais que nous avons effectués afin d'aboutir à un produit ayant un aspect conforme à nos besoins.

Pour synthétiser le trioxyde de tungstène, nous avons utilisé H_2WO_4 commercial comme matériau précurseur. Le H_2WO_4 est dissout à chaud dans l'eau. Le catalyseur est ensuite ajouté et le tout est porté à une température de 100°C. Le gel obtenu est une solution gélatineuse blanche.

Quand le gel est formé, nous avons ajouté une certaine quantité de selon la composition souhaitée, afin d'obtenir le mélange WO_3/TiO_2. . Après un séchage dans un four, nous avons obtenu un gel dense imbibé encore de solvant.

Pour éliminer le reste du solvant et la base, et calciner le matériau nous avons appliqué aux composés obtenus un traitement thermique à haute température, de 800°C, pendant 10h. Cette température est suffisante pour que les produits (d'ammoniac et l'eau) restant dans le gel soient éliminés.

Après la calcination le produit est broyé en présence d'un solvant (propanol), en utilisant un broyeur spécial. A la fin, le solvant utilisé est éliminé par un traitement thermique de 50°C, et on collecte une poudre polycristalline et homogène dans les deux cas (WO_3 pur ou dopé par TiO_2).

Le schéma suivant (figure 4.1) résume le mode opératoire que nous avons suivi pour élaborer ces oxydes.

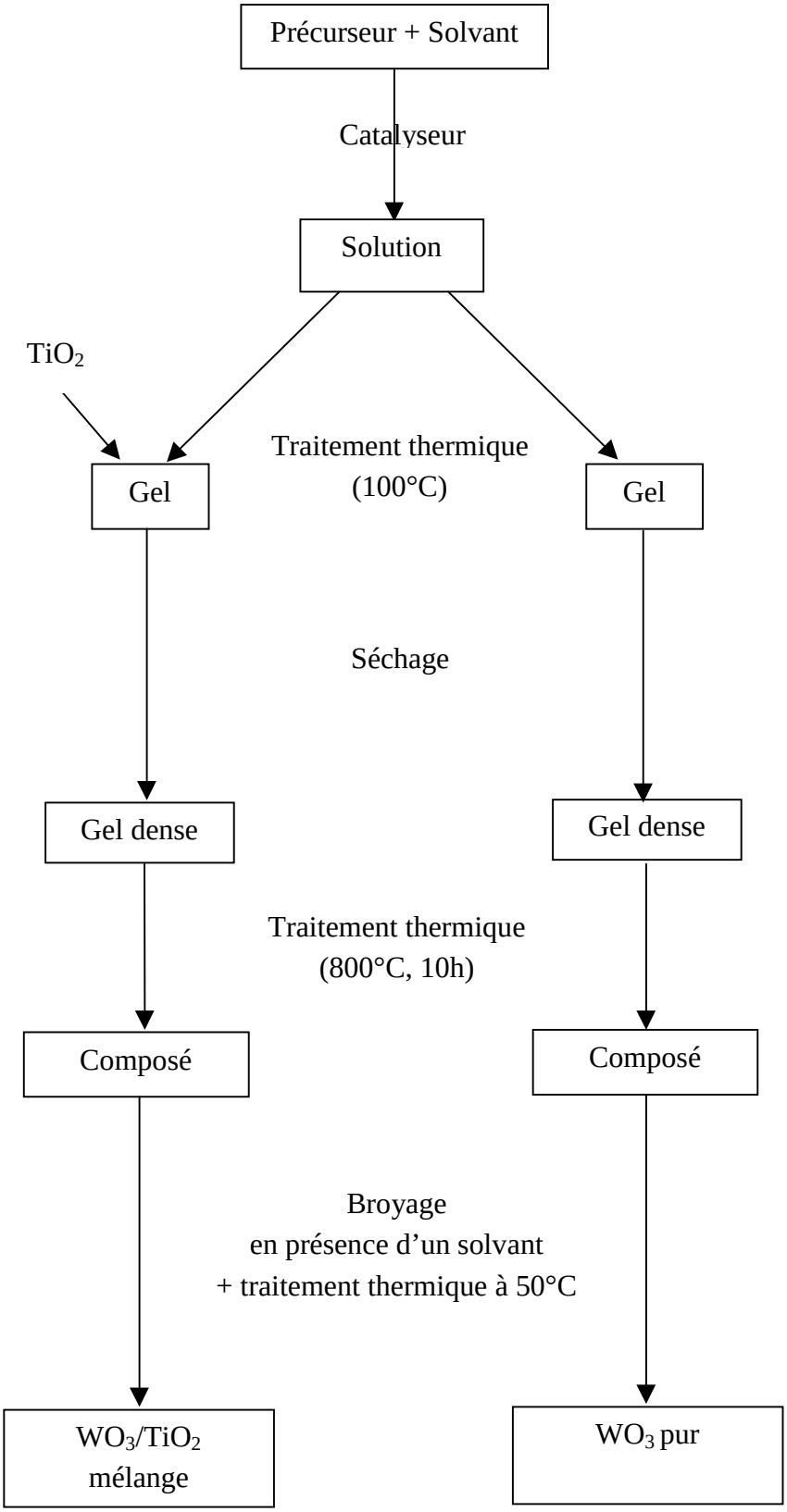


Figure 4.1 : Schéma du mode opératoire d'élaboration de WO_3 et WO_3/TiO_2

4.1.1.2 Echantillons

Les échantillons étudiés dans ce travail, sont des poudres élaborées par procédé sol-gel. Pendant ce procédé on peut facilement régler la composition du matériau, l'élaboration est relativement simple par rapport aux autres techniques et bien reproductible. Dans ce travail, on a utilisé deux sortes d'échantillons.

a - Des poudres et des capteurs à base de WO_3 pur et WO_3/TiO_2 avec respectivement un pourcentage en masse de 90 et 10%. Ces échantillons portent le n°10 dans la série (réf :131/11 – WO_3 pur, 14_3/110 pour le mélange). Il faut cependant signaler que ces échantillons nous ont été fournis par l'industrie.

b - Des poudres élaborées par nos soins en utilisant le procédé sol-gel et des capteurs élaborés par sérigraphie (screen printed technologie) à partir de ces poudres. La composition et le numéro des échantillons sont regroupés dans le tableau 4.1. Pour les échantillons contenant du TiO_2, nous avons utilisé deux produits commerciaux de TiO_2 dont la différence réside dans la grosseur des grains.

- DT51 possède une taille moyenne de grain de 20 nm
- Merck possède une taille moyenne de grain de 200 nm

Tous les échantillons ont subit un traitement thermique de 800°C.

N° de l'échantillon		Composition de l'échantillon		Type de TiO_2	Traitement thermique
		WO_3(%)	TiO_2(%)		
9		100	0	-------	800°C
11		95	5	DT51	
12		90	10	DT51	
13		80	20	DT51	
14		90	10	Merck	
15		80	20	Merck	
16		60	40	Merck	
8M1		0	100	Merck	
8D2		0	100	DT51	
10	131/11	100	0	-------	800°C
	14_3/110	90	10	Merck	

Tableau 4.1 : Composition des poudres et des couches étudiées

4.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Comme nous l'avons déjà signalé, les oxydes de tungstène connaissent actuellement un essor important dans le monde scientifique. Cependant, les investigations de leurs comportement sont restées éparses et limitées. C'est pourquoi, nous avons décidé d'entreprendre l'étude de leur comportement thermique par calorimétrie. En parallèle, d'autres méthodes spectroscopiques ont été aussi utilisées.

Nous limitons les paragraphes qui suivent à la présentation des résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur la série des poudres et des couches préparées par nous même pour ensuite les comparer avec les échantillons de l'industrie.

4.2.1. ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE

Il est important d'examiner le comportement thermique du capteur, puisque, en ce qui concerne son application, ce dernier est prévu pour fonctionner à haute température et répondre au moindre contact avec le dioxyde d'azote. Pour cette étude, la DSC est une technique bien adaptée, mais malgré ses avantages, son utilisation pour les couches d'oxydes n'est pas très répandue. C'est pourquoi, en parallèle des mesures ont été faites sur les poudres ayant servi à la réalisation des couches épaisses.

Les figures 4.2 et 4.3 illustrent les résultats obtenus par calorimétrie, dans le cas d'une poudre de WO_3 pur et de WO_3 dopé par TiO_2-DT51 avec différentes concentrations. La courbe correspondant à l'échantillon pur montre clairement un effet endothermique entre 150 et 180 °C. En ajoutant du TiO_2 DT51 à WO_3 , le pic correspondant à cet effet se déplace vers les basses températures. Dans le cas de WO_3 (80%) / TiO_2 (20%), le maximum de ce pic est repéré vers 140 °C. On remarque aussi que l'intensité du pic augmente avec la concentration de TiO_2. Les mêmes observations sont à noter sur la figure 4.3 qui présente les courbes DSC obtenues dans le cas d'un dopage par TiO_2 Merck.

Cet effet pourrait s'expliquer par une perte d'eau adsorbée sur la surface. Cette conclusion est vérifiée par un enregistrement des spectres pendant un second chauffage (figure 4.4 et 4.5) qui montre que ce dernier n'est pas réversible. Puisque, ces courbes ont été enregistrées dans une atmosphère inerte, il est donc logique que cet effet disparaisse. Il s'agit bien d'un phénomène irréversible attribué sans ambiguïté à une perte d'eau. Ceci est en bon accord avec les travaux d' Agraval et Gotic [101, 102].

Après élaboration, les échantillons ont été stockés à l'air ambiant. La présence d'eau dans les échantillons traités à 800°C, pourrait être expliquée par un phénomène d'adsorption de l'humidité de l'air.

Il est communément admis dans la littérature que le trioxyde de tungstène existe sous différents formes cristallographiques dans des domaines de température bien définis. L'analyse des courbes DSC ne montre aucun effet observable correspondant au changement de phase monoclinique→orthorhombique qui se manifeste vers 330°C.

Ce résultat pourrait être expliqué de deux manières :

- La transition de phase est bloquée par la formation de liaisons chimiques entre WO_3 et TiO_2 dans les mélanges, ou par la présence d'eau dans les couches.
- La transition de phase existe mais elle est très faible pour être détecté.

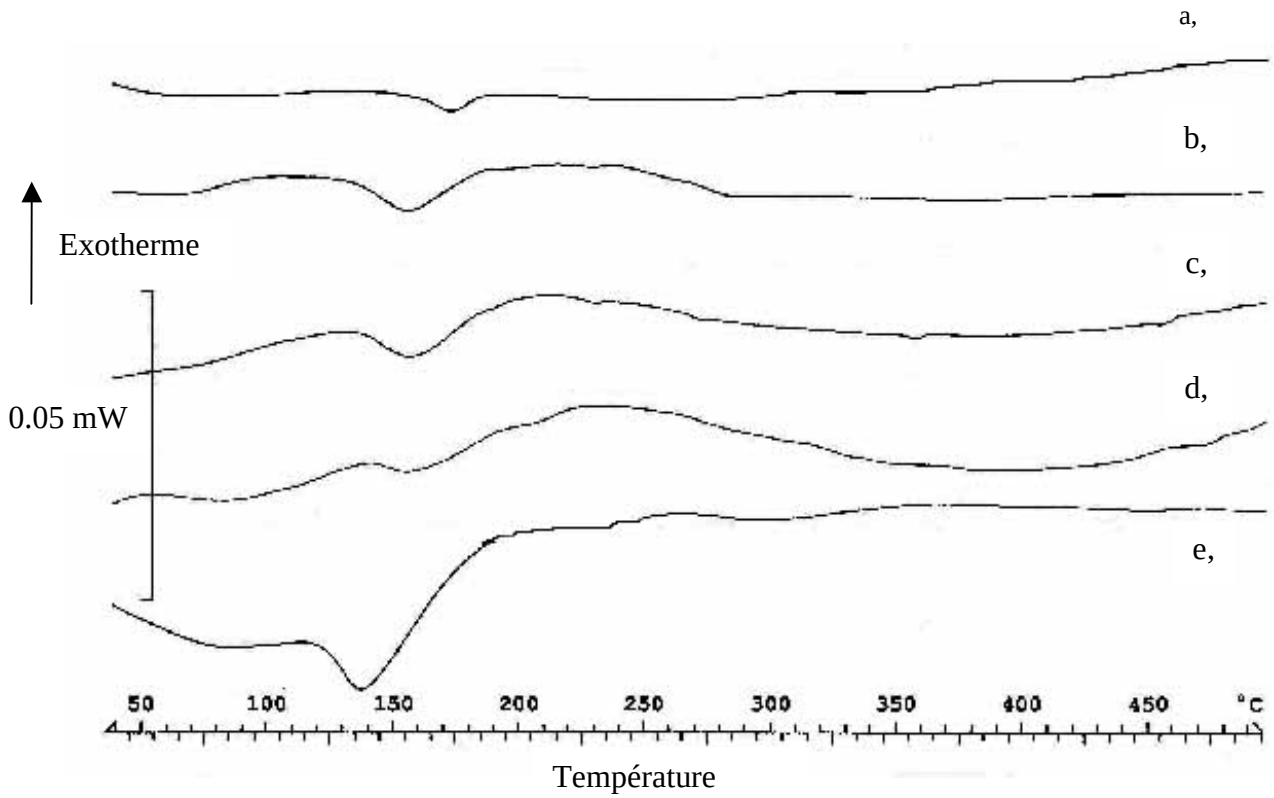


Figure 4.2 : Courbes de DSC des poudres contenant TiO_2 DT51 pendant le chauffage :

a, WO_3 pur

b, WO_3 + 2% TiO_2-DT51

c, WO_3 + 5% TiO_2-DT51

d, WO_3 + 10% TiO_2-DT51

e, WO_3 + 20% TiO_2-DT51

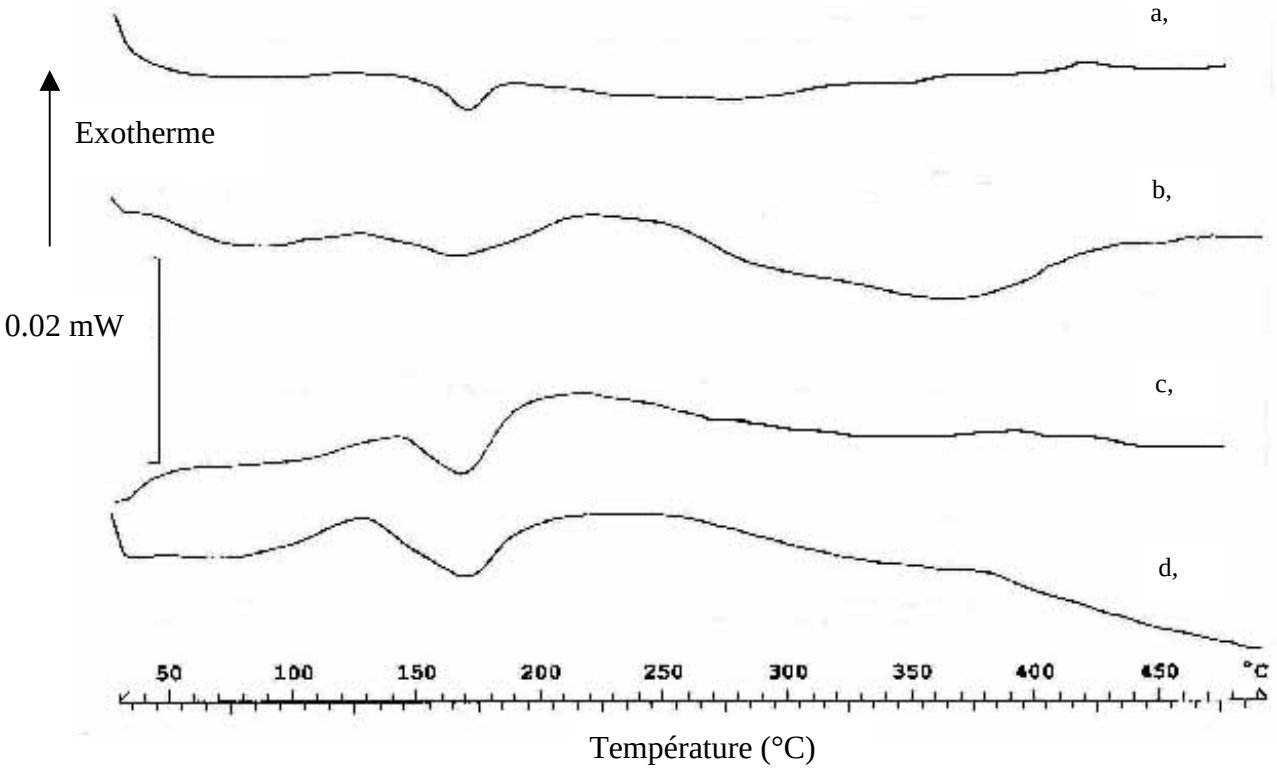


Figure 4.3 : Courbes de DSC des poudres contenant TiO_2 Merck pendant le chauffage :

a, WO_3 pur

b, WO_3 + 10% TiO_2- Merck

c, WO_3 + 20% TiO_2- Merck

d, WO_3 + 40% TiO_2- Merck

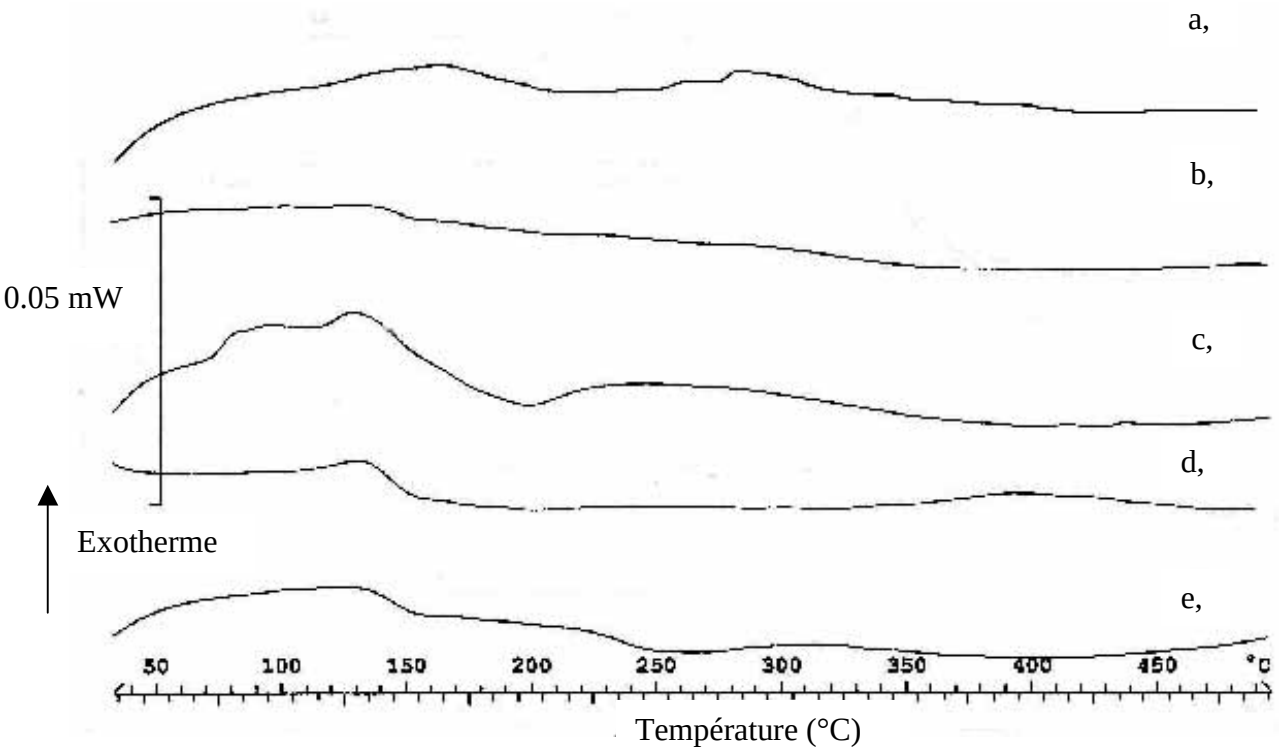


Figure 4.4 : Courbes DSC des poudres contenant TiO_2 DT51 lors du second chauffage :

a, WO_3 pur

b, WO_3 + 2% TiO_2-DT51

c, WO_3 + 5% TiO_2-DT51

d, WO_3 + 10% TiO_2-DT51

e, WO_3 + 20% TiO_2-DT51

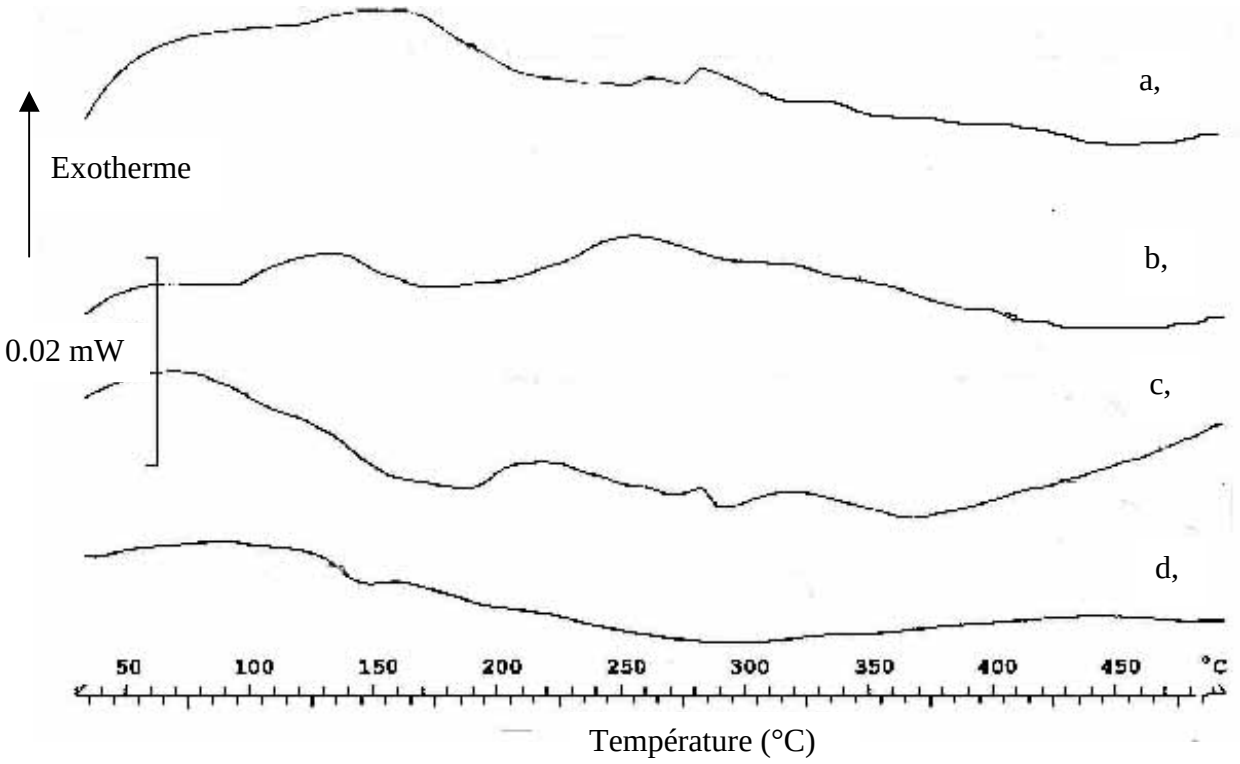


Figure 4.5 : Courbes DSC des poudres contenant TiO2 Merck lors du second chauffage :
a, WO_3 pur
b, WO_3 + 10% TiO_2- Merck
c, WO_3 + 20% TiO_2- Merck
d, WO_3 + 40% TiO_2- Merck

4.2.2. RESULTATS DE SPECTROSCOPIE UV –VISIBLE

Le tungstène et le titane sont les éléments de transition. Cependant Ti^{4+} et W^{6+} possèdent justement une structure électronique $3d^0$ et $5d^0$, respectivement. De ce fait, on n'observe pas la transition d-d. Par contre les bandes de transfert de charge peuvent être observées. Elles correspondent à des transitions électroniques entre les orbitales d pleines du métal et des orbitales moléculaires π vides du ligand ou des orbitales π pleines du ligand vers les orbitales d vides du métal. Par ailleurs, cette technique pourrait donc, en principe, nous éclairer sur la symétrie de la sphère de coordination du titane et par conséquent nous informer sur sa localisation. Ceci revient à exciter la transition O(2p) $\rightarrow$ Ti(3d) de TiO_2 et la transition O(2p) $\rightarrow$ W(5d) de WO_3 dans un domaine surfacique de l'ordre de 200 à 300 nm.

Les figures 4.6.a et 4.6.b montrent les spectres UV de la série d'échantillon. La figure 4.6 a présente l'évolution des bandes de valence des capteurs de WO_3/TiO_2 en fonction de la concentration de TiO_2 ajouté. Nous constatons que dans le cas de l'échantillon WO_3 pur, la bande de valence commence vers 460 nm, ce qui correspond à une valeur de l'énergie de 2,7 eV. Cette valeur est en bon accord avec la littérature [94]. Dans le cas des différentes couches contenant du TiO_2 (Figure 4.6 b), cette valeur est de 3,35 eV (370 nm). Elle correspond au transfert de charge de $O^{2-} \rightarrow Ti^{+4}$ [127]. La figure 4.6a montre que la forme et la pente de la bande de valence change avec la concentration de TiO_2.

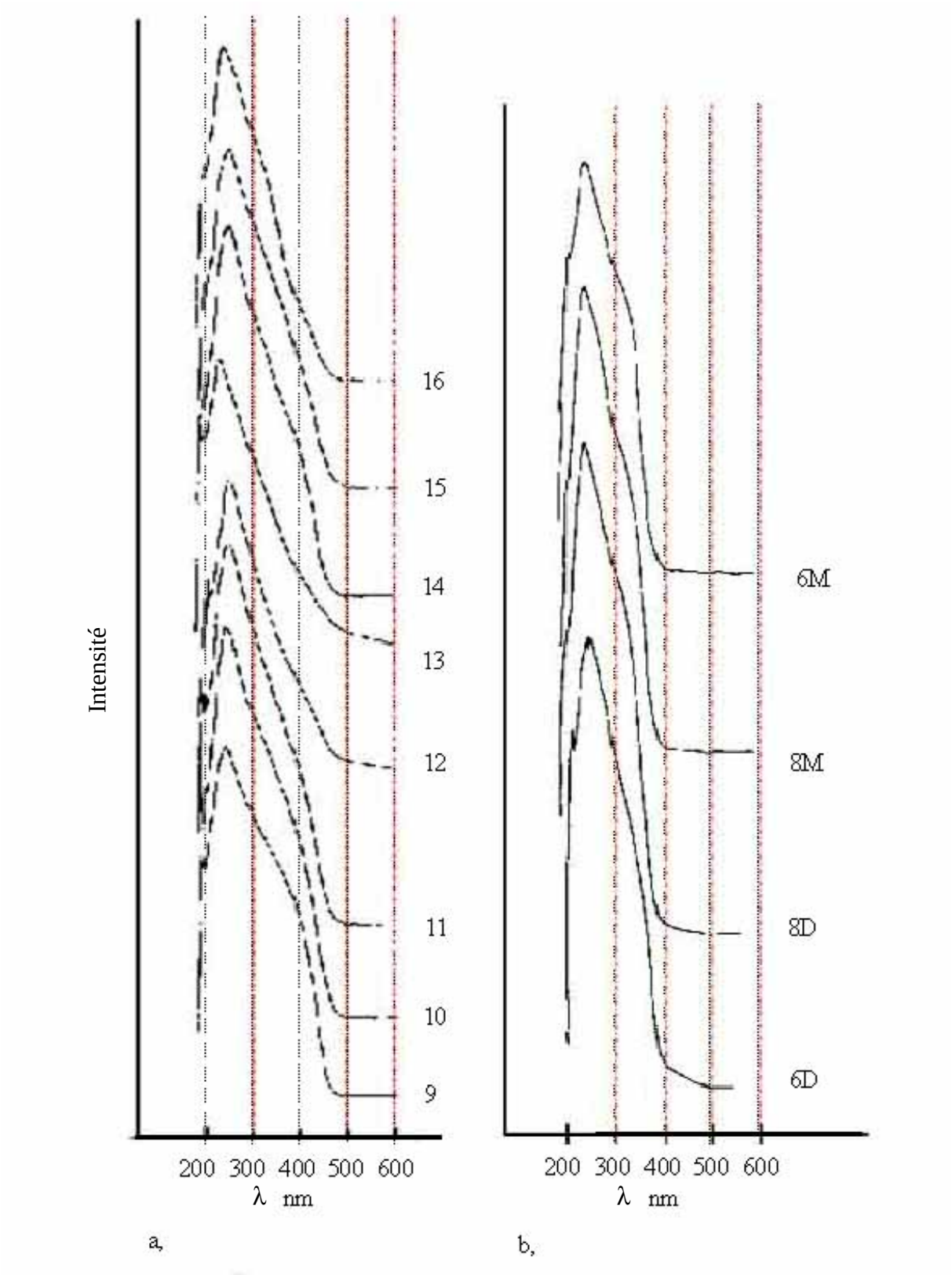


Figure 4.6 : Evolution de la bande de valence en fonction des échantillons :
a – WO_3/TiO_2 ; b – TiO_2 pur

4.1.3. CARACTERISATION PAR SPECTROMETRIE VIBRATIONNELLE

A travers l'étude bibliographique, nous avons constaté que la température de calcination peut modifier significativement la structure et la morphologie de la couche [48]. En particulier, en changeant les conditions de calcination (température et durée), on peut arriver à changer les tailles des grains et la concentration des vacances d'oxygène.

Si on tient compte de l'effet des vacances d'oxygène présents dans la couche, on peut trouver des atomes de tungstène dans des états d'oxydation différents de 6. Des vacances d'oxygène peuvent causer la présence de quelques composés comme WO_2 ou W_2O_5. Dans ce sens, nous avons décidé d'analyser les échantillons par spectrométrie vibrationelle.

4.1.3.1 TiO_2 pur

La figure 4.7 présent les résultats de spectroscopie Infrarouge obtenus pour des couches de TiO_2, ayant subit un traitement thermique à 800°C.

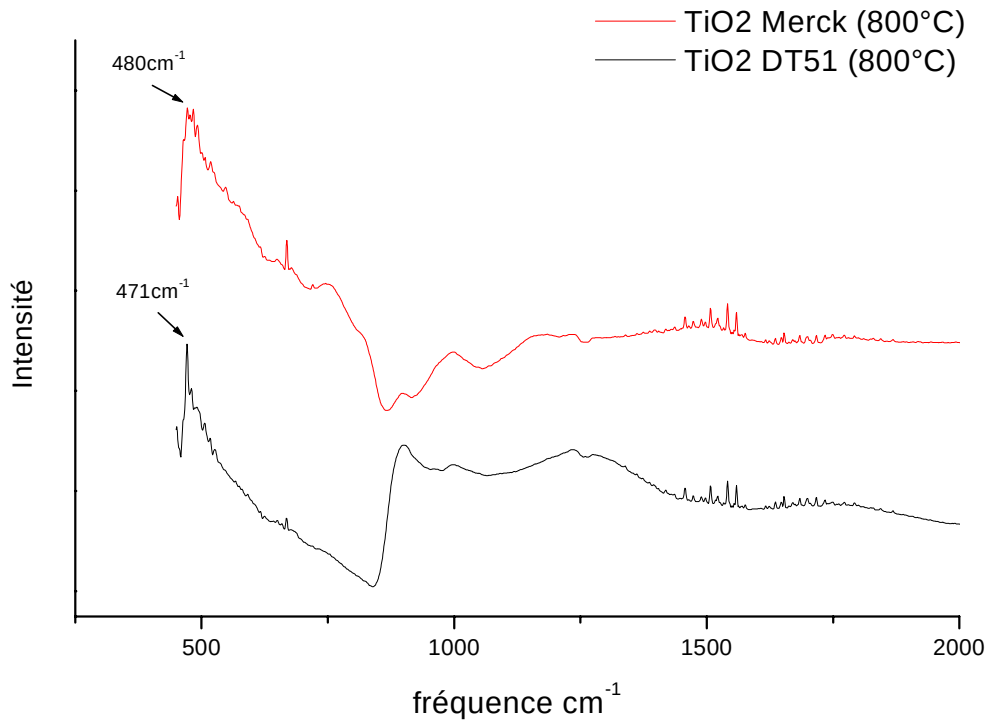


Figure 4.7 : Spectres Infrarouge des couches de TiO_2 pur

Dans le cas de l'échantillon de TiO_2 - DT51, un pic important est repéré vers 471 cm^{-1} avec plusieurs épaulements dans la région 500 - 860 cm^{-1}. Ce massif correspond aux modes de vibration des liaisons du squelette O-Ti-O de la phase anastase du dioxyde de titane [107].

Dans le cas de l'échantillon Merck ayant subi le même traitement, on peut remarquer que le pic principal est légèrement déplacé vers 480 cm^{-1}, avec les mêmes épaulements à 580, 647 et 745 cm^{-1}. Ces légères modifications trouvent probablement leur origine dans la cristallinité du produit. En effet, la taille des grains de TiO_2 Merck est plus importante dans sa phase anatase que celle de DT51 (200 nm et 20 nm, respectivement) [107].

La figure 4.8 montre les spectres de diffusion Raman pour les des deux types de TiO_2.

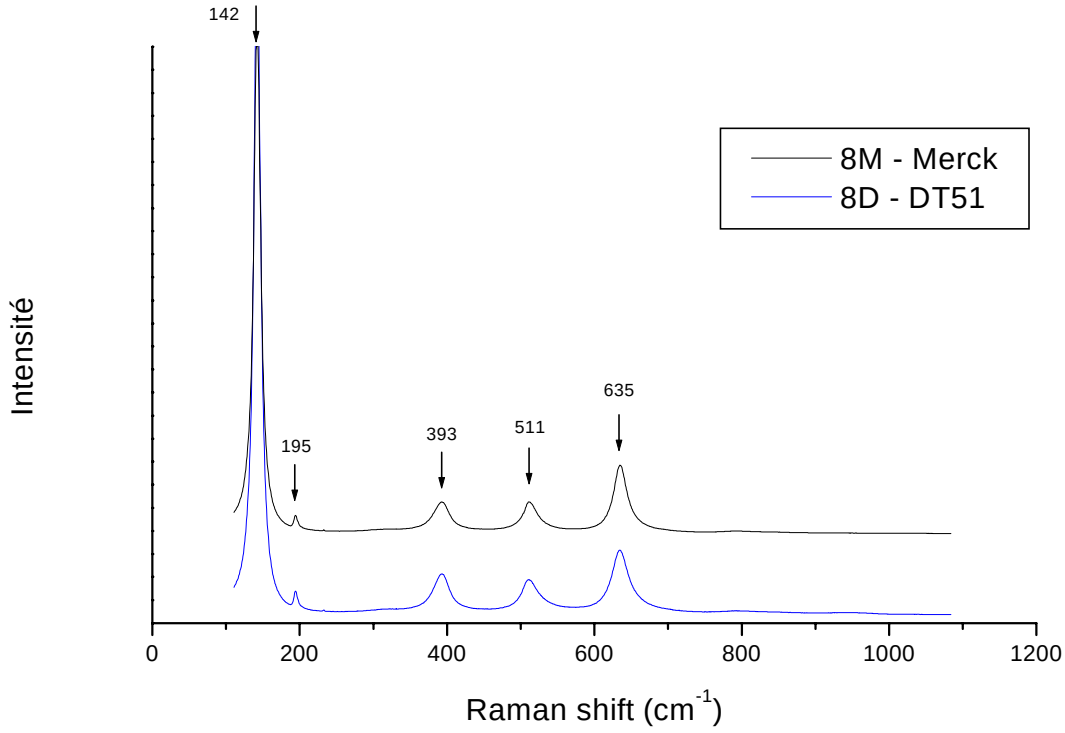


Figure 4.8 : Spectres de diffusion Raman des échantillons TiO_2 pur.

En effet, le dioxyde de titane a été largement étudié [128, 129]. Il a été établi dans la littérature que le TiO_2 cristallise dans différents phases (l'anastase, le rutile et la brookite). Les spectres de diffusion Raman du dioxyde de titane pur (Merck et DT51) sont présentés sur la figure 4.8. Les deux spectres sont identiques et montrent une série de cinq fréquences repérées vers 142, 195, 393, 511, 635 cm^{-1}. Ces fréquences sont caractéristiques de la phase anatase [128, 129] Il est important de signaler que ces mesures sont effectuées sur des couches de TiO_2 qui ont subit un traitement thermique à 800°C pendant 10 heures.

4.1.3.2 WO_3 pur

La figure 4.9 montre le spectre Raman de l'échantillon WO_3 pur (n°9). Le spectre est typique de la phase monoclinique de WO_3 selon la littérature [130, 131] . Les pics à 713 et 803 cm^{-1} sont caractéristiques de vibrations de valence de la liaison W-O (ν (W-O)) de la phase monoclinique de WO_3. Dans le cas de l'échantillon WO_3 pur fourni par l'industrie, le même résultat est obtenu.

Ces résultats sont en bon accord avec la littérature, en particulier avec ceux de J.Gabrusenoks et collaborateurs [131]. Ces auteurs ont enregistré les spectres de diffusion Raman de WO_3 en fonction de la température. Ils ont montré qu'en passant d'une phase à l'autre, d'autres pics caractéristiques de la nature de la phase apparaissent.

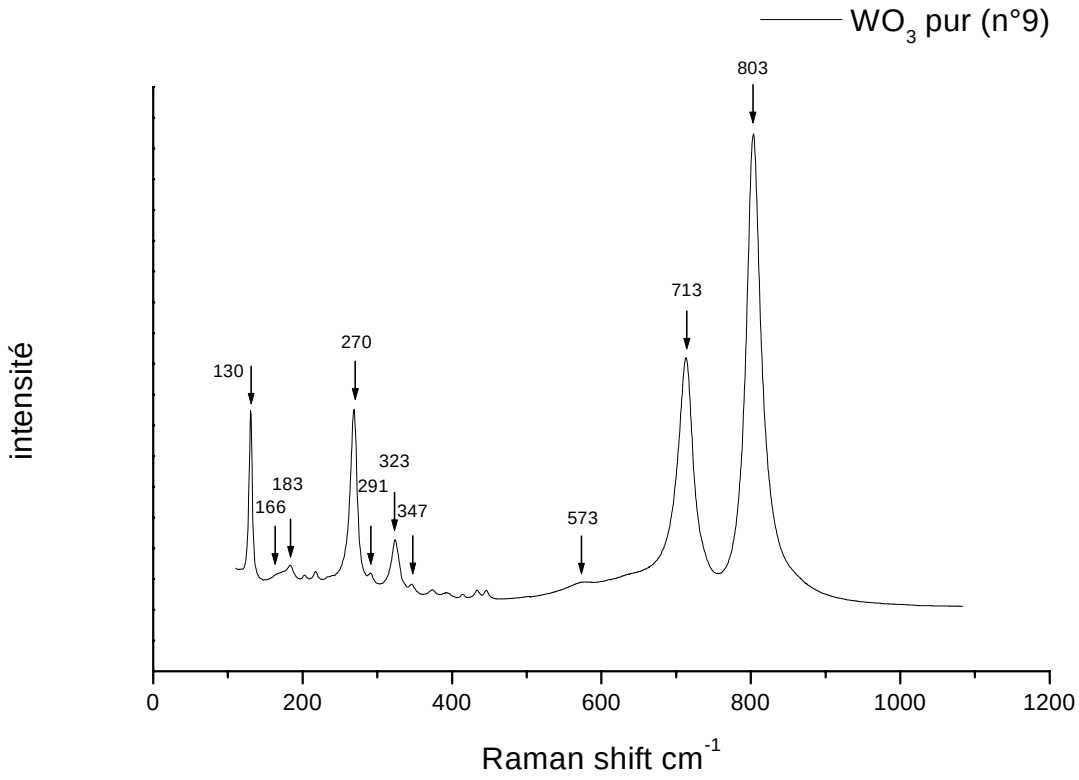


Figure 4.9 : Spectre de diffusion Raman de la couche WO_3 pur

4.1.3.3 Mélange WO_3/TiO_2

Les figures 4.10 et 4.11 présentent les résultats de la spectrométrie Raman des capteurs dopés par TiO_2 – Merck et DT51.

A part les pics Raman de TiO_2 anatase et de WO_3 monoclinique, il n'y a pas d'autres pics, qui montreraient une éventuelle interaction entre WO_3 et TiO_2 dans la masse. Les liaisons possibles de W-O-Ti, si elles existent, ne donnent pas de changement observable sur les spectres. Leur présence au niveau des interfaces n'est pas détectée par spectrométrie Raman. En comparaison avec la littérature, nous n'avons pas noté la présence d'autres composés.

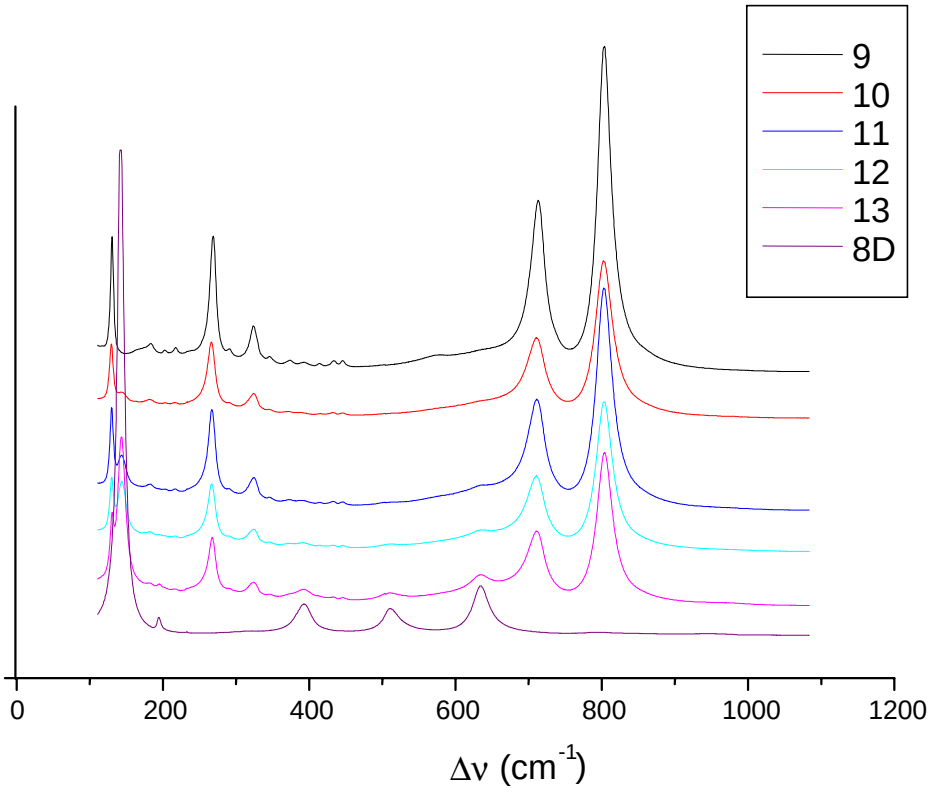


Figure 4.10 : Spectres de diffusion Raman des couches WO_3 pur (n°9) et WO_3 contenant différentes concentrations de TiO_2 DT51 (n°10, 11, 12, et 13) et TiO_2 DT51 pur (8D)

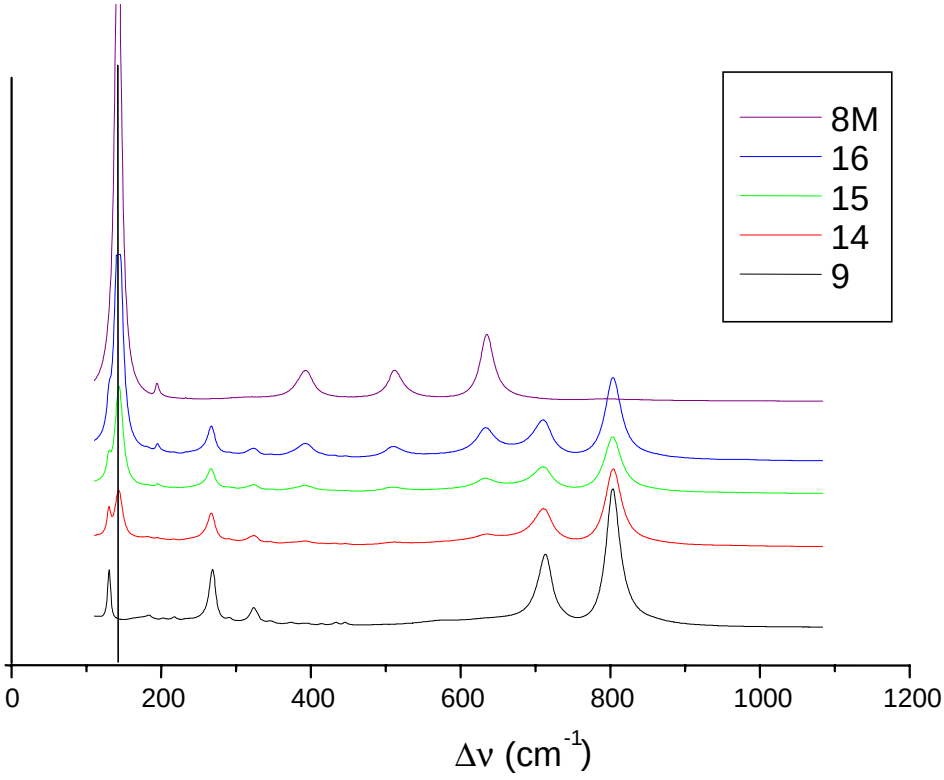


Figure 4.11 : Spectres de diffusion Raman des couches WO_3 pur (n°9) et WO_3 contenant du TiO_2 Merck à différentes concentrations (n°14, 15, et 16) et TiO2 Merck pur (8M)

4.1.4. ANALYSE COMPARATIVE DES ECHANTILLONS

L'analyse comparative entre les échantillos que nous avons préparés et ceux fournis par l'industrie a été menée sur WO_3 pur et WO_3 dopé avec 10% de TiO_2. Le tableau 4.2 fournit un descriptif des échantillons comparés.

N° de l'échantillon	WO_3 (%)	TiO_2 (%)	Type du TiO_2	Traitement thermique
9	100	0	Merck	800°C
14	90	10		
10 (131/11)	100	0		
10 (14_3/110)	90	10		

Tableau 4.2 : Comparaison des échantillons fournis par l'industrie et préparés par nous mêmes.

4.1.4.1 étude du comportement thermique à haute température de WO_3 pur

Le trioxyde de tungstène possède deux transitions de phase entre l'ambiante et 800°C. La transition WO_3 monoclinique $\rightarrow$ WO_3 orthorhombique se trouve à 330°C, la transition de phase WO_3 orthorhombique $\rightarrow$ WO_3 tétragonale se manifeste à 720°C. Pour analyser le comportement thermique des produits WO_3 et WO_3/TiO_2, nous avons effectué des mesures calorimétriques à l'aide d'un appareil SETARAM, ce qui nous a permis de chauffer les échantillons jusqu'à 800°C. La figure 4.12 montre le résultat obtenu dans le cas de l'échantillon WO_3 pur que nous avons préparé.

Sur la courbe on peut remarquer l'effet endothermique observé entre 150 et 180 °C qui correspond à une perte d'eau. Un autre grand pic endothermique se manifeste à 725°C. Cet effet, dû à la transition de phase de WO_3 orthorhombique $\rightarrow$ WO_3 tétragonale, est le résultat de changements structuraux importants. Par contre sur la courbe, l'effet qui correspondrait à la transition de phase WO_3 monoclinique $\rightarrow$ WO_3 orthorhombique n'est pas observable. La figure 4.13 montre les mêmes mesures dans le cas de l'échantillon WO_3 pur, fourni par l'industrie.

En comparant les résultats dans les deux cas de WO_3 pur, on peut constater des différences dans le comportement thermique des deux échantillons. Sur la figure 4.13, on ne voit pas l'effet correspondant à la perte d'eau, ce qui montre que l'échantillon fourni par l'industrie ne contient pas d'eau. Par contre on peut voir une cassure dans le comportement thermique à 333°C qui montre un changement de chaleur spécifique dû à la transition de phase monoclinique $\rightarrow$ orthorhombique de WO_3. Cette transition est symptomatique d'un changement faible, il s'agit seulement d'une distorsion ou déformation légère par rapport à l'axe principal (environ de 1° [46]), l'effet thermique accompagnant cette transition n'est pas élevé. Dans le cas de cet échantillon aussi on peut observer l'effet dû à la transition orthorhombique $\rightarrow$ tétragonale de WO_3.

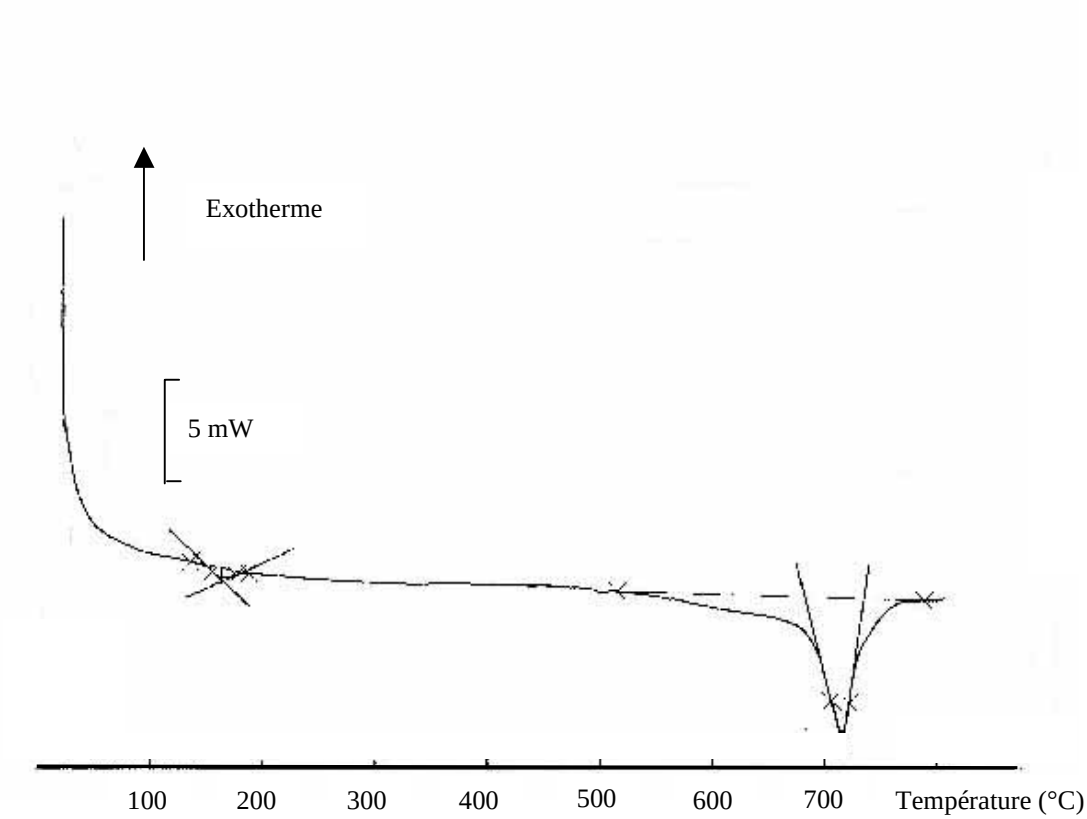


Figure 4.12: Courbe de DSC de WO_3 pur (n°9)

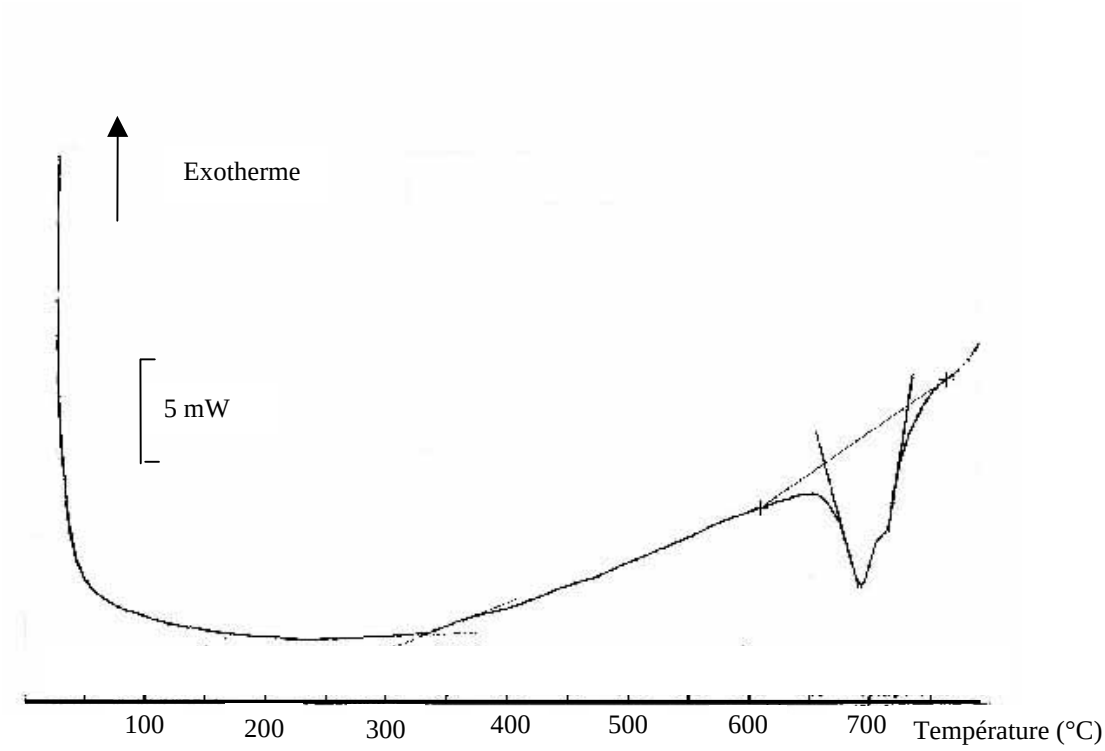


Figure 4.13 : Courbe de DSC de WO_3 pur (n°=131/13)

4.1.5. ETUDE DE L'EAU ADSORBEE PAR SPECTROSCOPIE IR

Les résultats en spectroscopie IR montrent aussi des différences entre les deux types d'échantillons. Les figures 4.14 et 4.15 représentent les spectres Infrarouge des échantillons purs (n°9 et n°10 (131/13)) et des échantillons dopés par TiO_2 avec les mêmes pourcentages (n°14 et n°10 (14_3/110)). Sur le spectre 4.14, on note l'absence de bandes d'adsorption vers 1022 et 1100 cm^{-1}. Ces fréquences sont probablement symptomatiques de liaisons W-OH ou de l'eau.

En tenant compte des résultats DSC SETARAM, nous pouvons dire que cette différence peut correspondre à l'absence ou à la présence d'eau dans la couche. Pour justifier cette explication, nous avons enregistré les spectres de la couche WO_3 pur et dopé que nous avons préparée (n°9) après chauffage à 300°C et 500°C, pendant 10 minutes. Ces conditions sont suffisantes pour éliminer l'eau adsorbée de la surface. La figure 4.16 montre les spectres IR de cet échantillon avant, juste après, et une heure après les traitements thermiques.

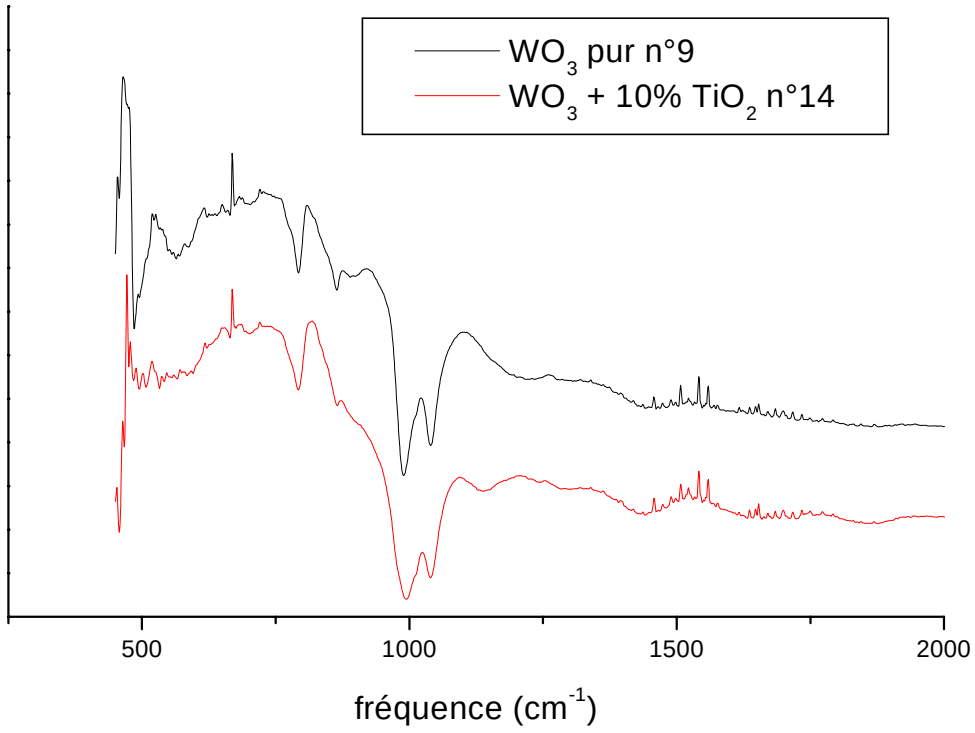


Figure 4.14 : Spectres IR des échantillons fournis par l'industrie ; WO_3 pur et WO_3/TiO_2 (10% TiO_2)

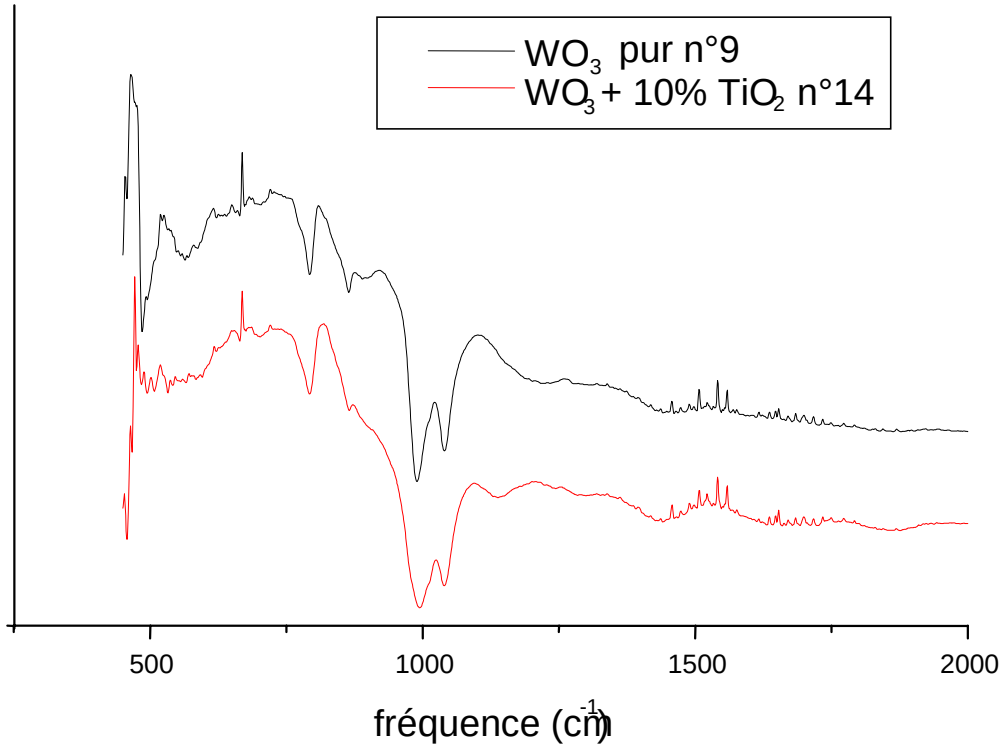


Figure 4.15 : Spectres IR des échantillons de WO_3 pur n°9 et de WO_3/TiO_2 n°14.

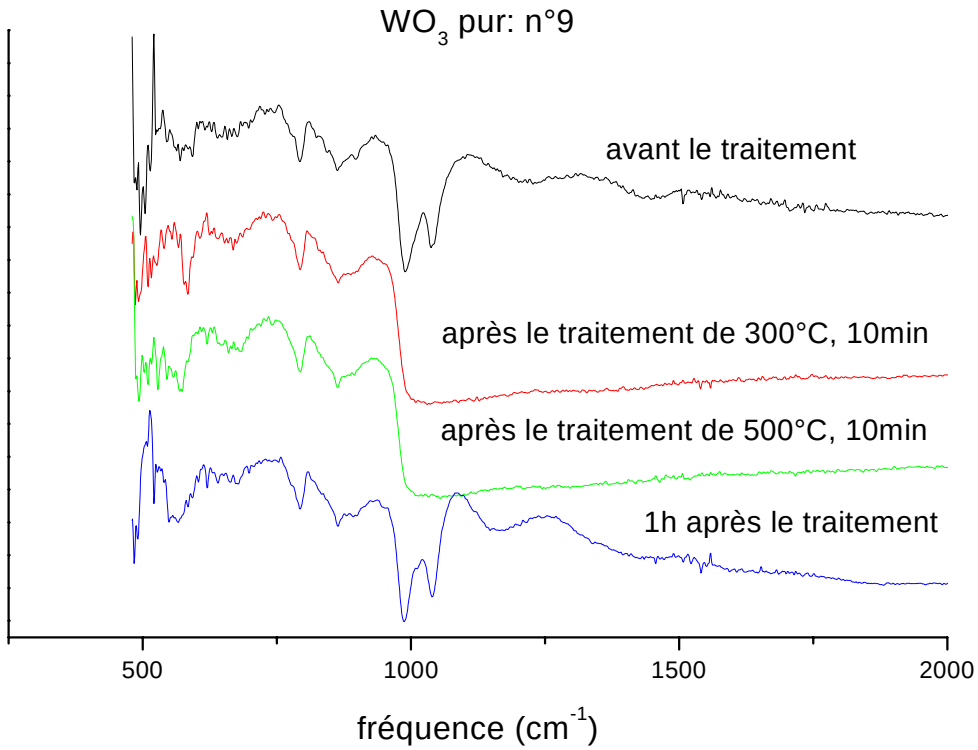


Figure 4.16 : Spectres IR de la couche WO_3 pur que nous avons préparée ; avant, juste après, et une heure après les traitements thermiques

Les spectres montrent bien, que sous l'influence des traitements thermiques un effet réversible se manifeste dans l'échantillon. Notamment le pic à 1022 cm^{-1} et la bande vers 1100 cm^{-1} disparaissent ce qui traduit l'élimination de l'eau adsorbée. En laissant l'échantillon une heure à l'air libre, les pics réapparaissent sur le spectre. Ceci est dû à la réadsorption ou à l'occupation des sites par de l'eau ou l'humidité de l'air. Puisque cet effet peut modifier le déroulement des transitions de phase et le comportement thermique de WO_3, nous avons préféré étudier l'effet de l'addition de TiO_2 sur les échantillons fournis par l'industrie.

4.1.6. L'EFFET DE L'ADDITION DE TiO_2 SUR LA TRANSITION DE PHASE DE WO_3

Pour étudier l'effet de TiO_2 sur les transitions de phase (monoclinique → orthorhombique → tetragonale) de WO_3, nous nous sommes contentés des produits fournis par l'industrie.

Puisque, comme le montre le tableau suivant, ils constituent les meilleures échantillons pour l'étude de l'effet de TiO_2 sur la transition de phase, en particulier la première qui se manifeste dans le domaine de température du fonctionnement des capteurs.

Echantillon	n°9	n°10
Perte d'eau	observable	non observable
Transition monoclinique→orthombique	Non observable	observable
Transition orthorhombique→tetragonale	observable	observable

Tableau 4.3 : Résumé des résultats obtenus dans le cas des deux échantillons de WO_3 pur.

4.1.6.1 Nature des échantillons et techniques d'analyse

Nous disposons de poudres élaborées selon le procédé sol-gel :

- WO_3 pur
- WO_3/TiO_2 (90% - 10%)
- TiO_2 commercial (Merck)

Nous disposons de couches épaisses de WO_3/TiO_2 déposées sur un substrat d'alumine. Ces échantillons sont équipés d'une structure interdigitale de platine (pour les mesures électriques) et de deux électrodes, également en platine pour le chauffage. L'étalonnage de la température est effectué par l'industrie avec une caméra pyrométrique.

4.1.7. ETUDE DE LA TRANSITION DE PHASE MONOCLINIQUE → ORTHORHOMBIQUE

4.1.7.1 Etude calorimétrique

Les techniques de DSC sont bien adaptées pour l'étude des transitions de phase, en observant le changement de quantité de chaleur au cours du chauffage ou du refroidissement des échantillons.

La figure 4.17 (a, b, c) donne les résultats de mesures calorimétriques. Les courbes DSC sont enregistrées pendant le refroidissement. Dans le cas de WO_3 pur (Figure 4.17 a) nous pouvons identifier un effet réversible entre 300 et 360°C. Le maximum du pic correspondant à cet effet est observé à 325°C. Cet effet est caractéristique de la transition de phase orthorhombique (β-WO_3) → monoclinique (γ-WO_3). Le tableau (4.4] résume les paramètres de maille et les angles des deux phases.

Structure	a(A^o)	b(A^o)	c(A^o)	α	β	γ
Monoclinique γ-WO_3	7.3	7.54	7.69	90	90.9	90
Orthorhombique β-WO_3	7.34	7.57	7.75	90	90	90

Tableau 4.4. Paramètres des phases monoclinique et orthorhombique de WO_3

En ce qui concerne le mélange WO_3/TiO_2 (figure 4.17.b), nous n'observons pas de pic correspondant à cette transition. Néanmoins nous ne pouvons pas être affirmatifs quant à son absence totale.

Par contre, quand les deux matériaux sont mélangés physiquement (WO_3-TiO_2), nous retrouvons l'effet réversible caractéristique de la transition de phase γ-WO_3 → β-WO_3 (figure 4.17.c). Le tableau 4.5 donne un résumé des résultats obtenus.

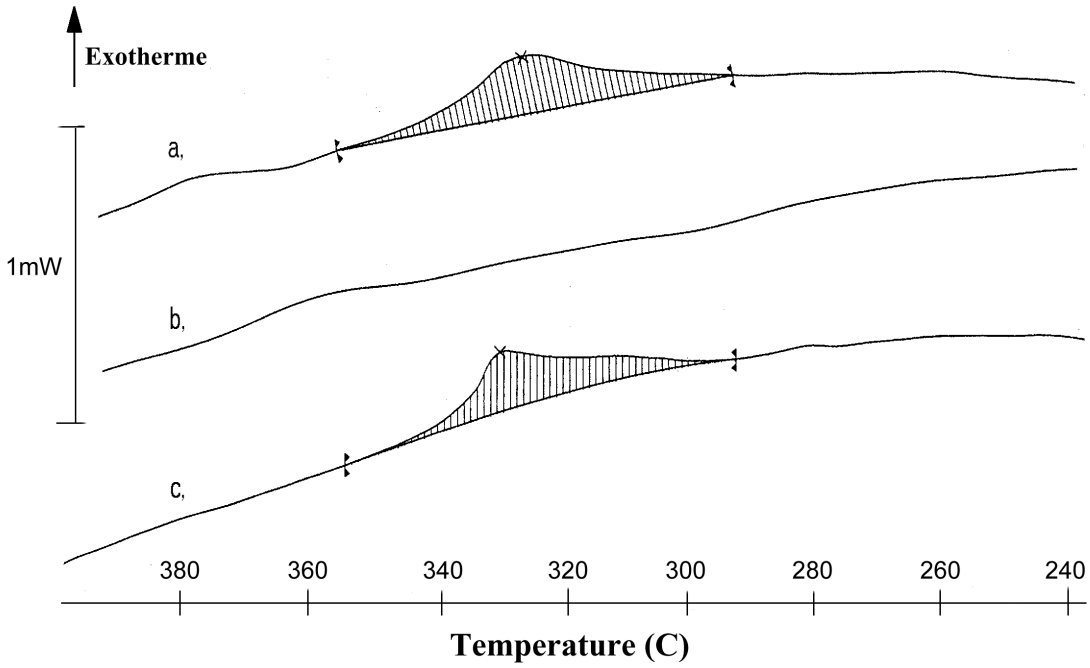


Figure 4.17. Courbes de DSC pendant le refroidissement : a : WO_3; pur , b : WO_3/TiO_2 (préparé par le méthode sol-gel) ; c : WO_3-TiO_2 (mélange physique)

	Domaine de température (°C)	Maximum (°C) du pic	Enthalpie (mJ/g)
WO_3	300-360	325	0,156
Phys. WO_3/TiO_2	300-360	329	0,136
Mélange chimique	_____	_____	_____

Tableau 4.5. Résumé des résultats de DSC

4.1.7.2 Etude thermique à haute température

Les courbes DSC (enregistrées entre 25 et 800°C) sont présentées sur les figures 4.18 et 4.19 respectivement pour WO_3 pur et dopé. Ces courbes ont été enregistrées pendant le chauffage.

En analysant ces courbes, nous pouvons déduire les points suivants :

- un changement de pente traduisant, un changement de la capacité calorifique qui se manifeste vers 333 et 347°C, pour le matériau pur et matériau dopé.

- un effet thermique à environ 693 et 733°C correspondant respectivement aux échantillons pur et dopé. Cet effet caractérise le changement de phase orthorhombique → tétragonale. Il est important de noter qu'il s'agit d'une transition structurale plus importante. Il s'agit d'une structure complètement différente avec des paramètres très différents de ceux de la phase qui précède. Il est donc normal, que l'effet de TiO2 soit moins marquant sur la 2ème transition de phase.

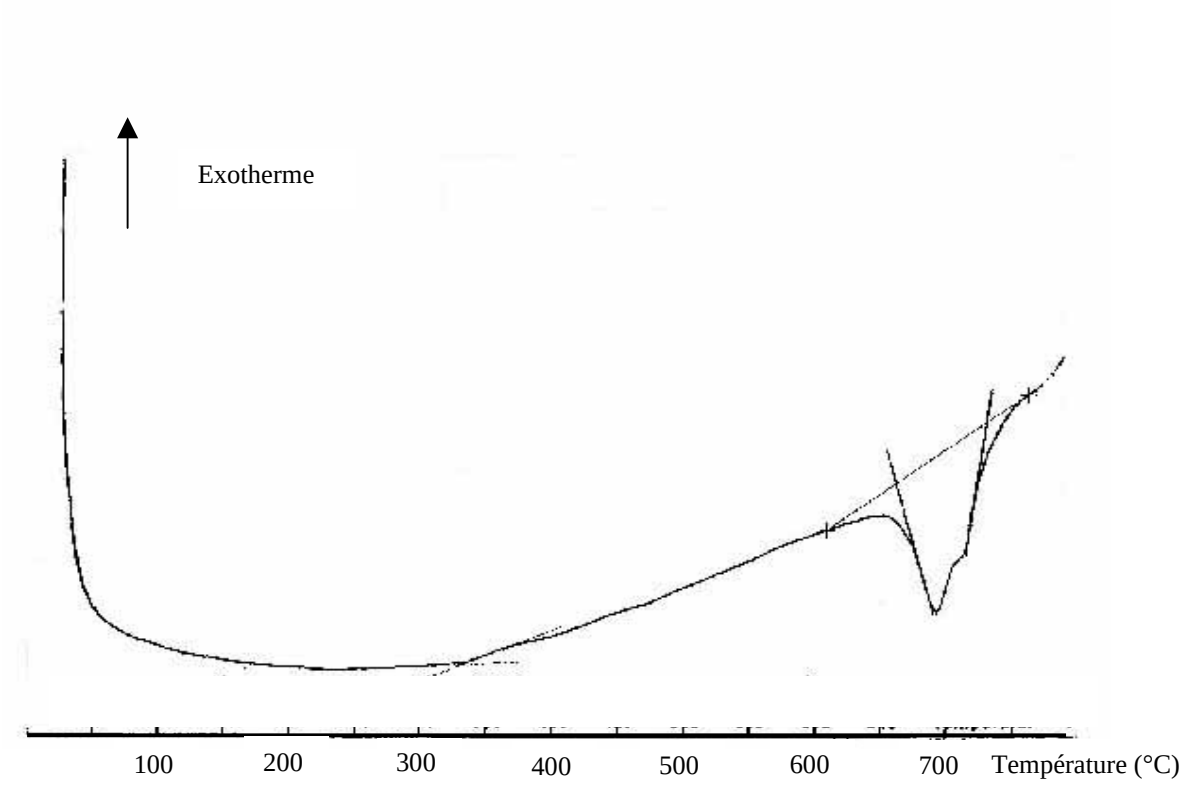


Figure 4.18: Courbes de DSC de la poudre de WO3 pur (n°=10)

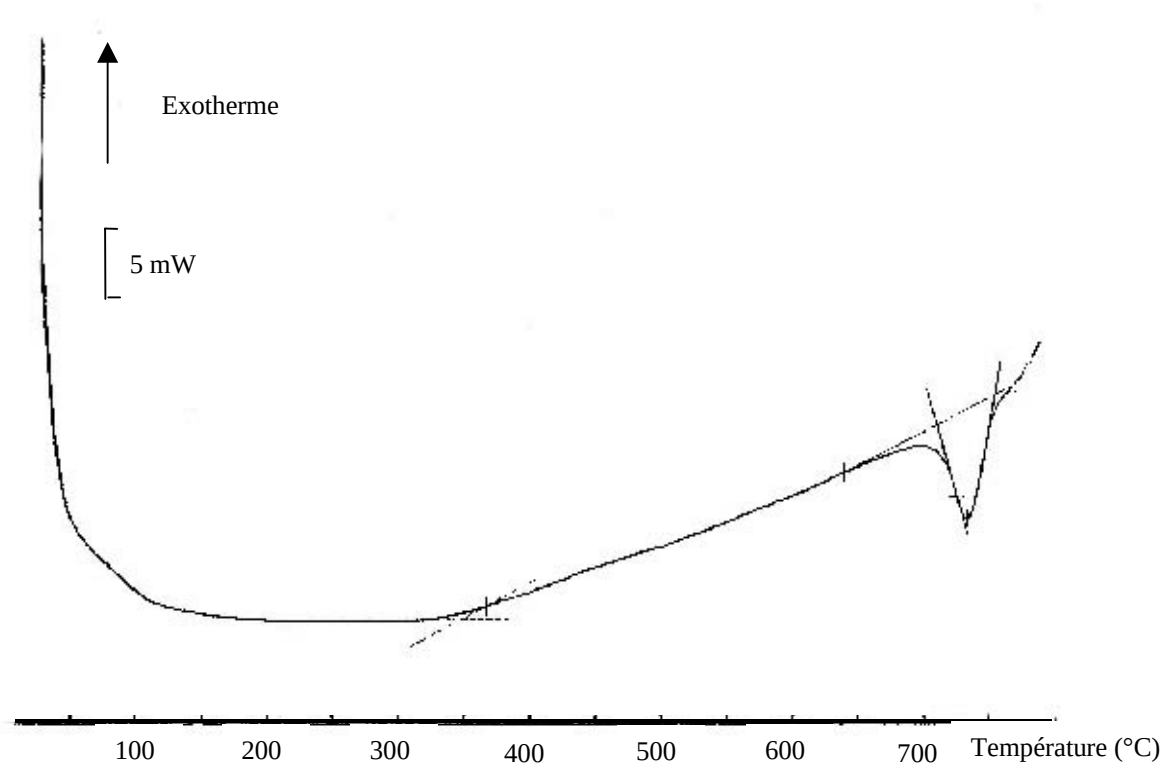


Figure 4.19 : Courbes de DSC de la poudre de WO_3/TiO_2 (n°10)

4.1.7.3 Mesures électriques

Outre les informations sur la concentration des porteurs de charges (des électrons dans notre cas), sur la conductivité, la résistance…, l'étude des propriétés électriques peut nous renseigner sur le comportement de la transition de phase. La figure 4.20 fournit l'évolution de la résistance en fonction de la température. Le graphe montre que la résistance DC des couches pures et mélangées est très élevée à l'ambiante et diminue avec la température jusqu'à 300 et 350°C, respectivement pour WO_3 et WO_3/TiO_2. Dans ce domaine de température, le comportement de ces couches est semblable à un comportement propre à un semi-conducteur en général .

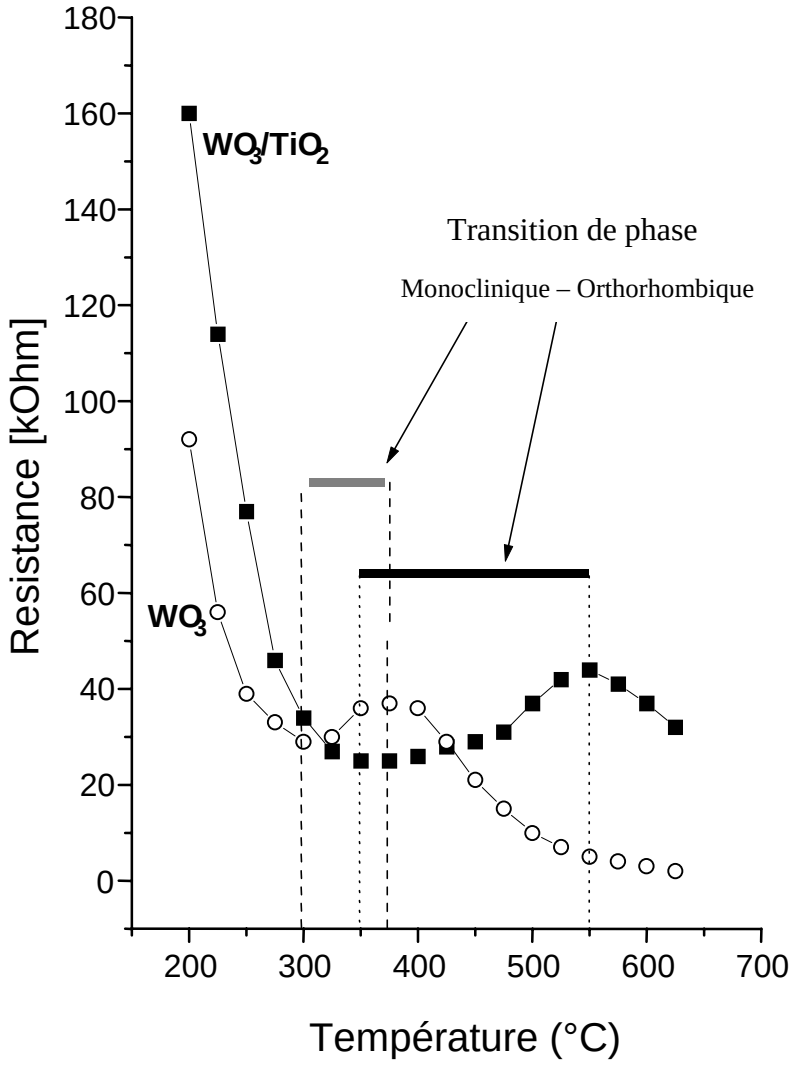


Figure 4.20 : Evolution de la résistance des capteurs WO_3 pur et dopé par 10% TiO_2 en fonction de la température

Dans le cas de WO_3 pur, la résistance augmente entre 300 et 375°C. Cette montée de la résistance correspond probablement à la transition de phase réversible monoclinique → orthorhombique de WO_3. A partir de 375°C, la résistance reprend sa variation normale avec la température. Les mêmes résultats ont été observés dans une étude réalisée sur un monocristal de WO_3 et sur une poudre frittée [99].

La même évolution est observée dans le cas du mélange WO_3/TiO_2. L'intervalle de la montée en température, dans ce cas, s'étend de 350 à 550°C. Ceci peut vouloir dire que dans le mélange chimique, la transition de phase est non seulement décalée vers les températures élevées, mais elle est aussi étalée sur un domaine plus large. Notons que ce phénomène est réversible dans les deux cas.

4.1.7.4 Etude par diffraction de rayons X en fonction de la température

Pour faire ces mesures sur des capteurs en fonction de la température, nous avons mis au point un système de porte échantillon présenté sur la figure 4.19. Ce système sert à maintenir le capteur dans une position fixe pour permettre d'une part, de monter le système de chauffage entre les deux électrodes prévues à cet effet et d'autre part, de prendre une série de mesure en continu.

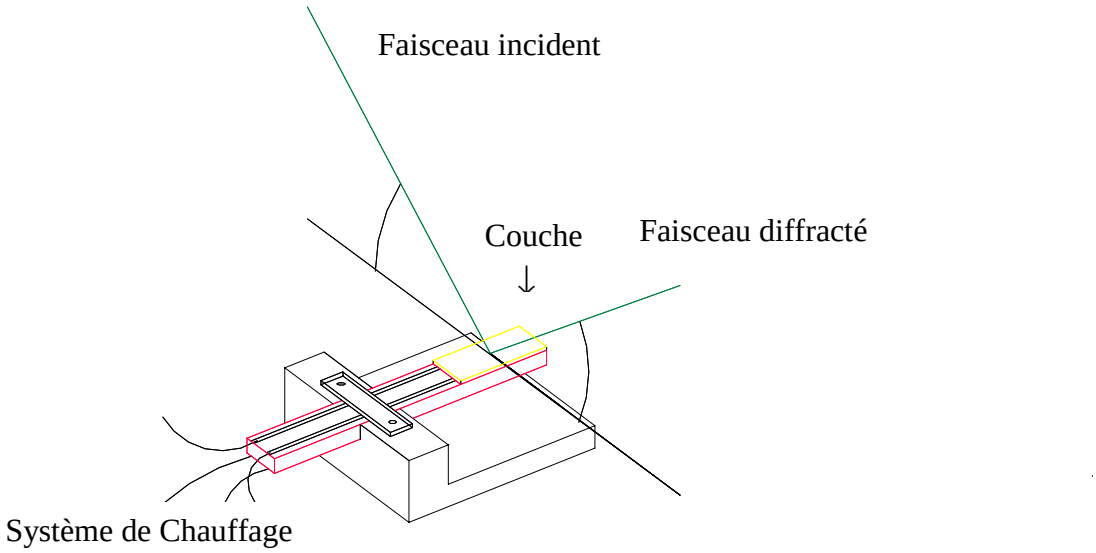


Figure 4.21 : Montage du mesure par diffraction de rayons X

Nous avons enregistré les spectres de la diffraction des RX en fonction de la température de l'échantillon WO_3 pur et de l'échantillon WO_3/TiO_2 en utilisant des couches épaisses élaborées à partir des poudres ayant servi pour les analyses en DSC.

Les spectres de rayons X (figure 4.22) montrent aussi des différences entre les échantillons de WO_3 pur et ceux de WO_3/TiO_2. Dans le WO_3, la transition de phase est complète à 400°C (les spectres à 400°C et à 500°C sont identiques). Par contre, dans le cas de l'échantillon dopé, la transition de phase n'est pas complète à 400°C, l'évolution des raies sur le spectre continue même à 500°C.

Le tableau 4.5 fournit les intervalles de température de la température de la transition de phase $\gamma WO_3 \rightarrow \beta WO_3$ dans les systèmes WO_3 et WO_3/TiO_2 et ceci par trois techniques différentes.

Technique/matériaux	WO_3	WO_3/TiO_2
DSC	300-360 ^oC	----------
Rayons X	300-400 ^oC	300 - >500 ^oC
Mesures électriques DC	300-375 ^oC	350-550 ^oC

Tableau 4.5 : Domaine de température de déroulement de la transition de phase $\gamma WO_3 \rightarrow \beta WO_3$ dans les systèmes WO_3 et WO_3/TiO_2

L'examen des spectres révèle quelques modifications en fonction de la température (figure 4 .22). En effet, des modifications telles qu'un déplacement en fréquence (ou en position) et /ou une évolution des intensités des raies sont symptomatiques de changements structuraux dans le matériau. Sur les spectres, nous avons noté un changement dans l'allure des raies dans les régions 2Θ = 30-35° et autour de 50°. La figure 4.23 illustre l'évolution des raies dans ces régions à différentes températures (25, 300, 400 et 500°C).

L'explication des modifications sur les spectres est à rechercher dans l'origine cristallographique de ce composé en fonction de la température.

Dans le cas de WO_3, l'indexation des raies dans l'intervalle 2Θ = 30-35° donne entre autres des plans cristallographiques de type (220) et (022) et (220), (202) et (022), respectivement dans les phases monoclinique et orthorhombique de WO_3. En particulier, l'évolution des pics correspondant aux plans (202) et (322) dans les régions en question met en évidence le passage d'une structure monoclinique à une structure orthorhombique.

Les résultats suggèrent que la transition dans WO_3 est décalée vers les hautes températures quand TiO_2 est présent (mesures électriques). Il est important de signaler que les résultats de mesures électriques et ceux des rayons X sont en bon accord puisque à 500°C, l'intensité des raies de diffraction X des plans cristallographiques (322) et (202), dans le mélange, continuent à augmenter. Cependant, nous n'avons pas pu observer l'effet thermique, généralement attendu dans le même domaine de température, par mesures calorimétriques. Il est vraisemblablement masqué ou noyé à cause de l'élargissement du domaine de température. De plus, l'appareillage n'est pas assez sensible pour détecter un aussi faible effet thermique (environ 0,15 mJ/g)

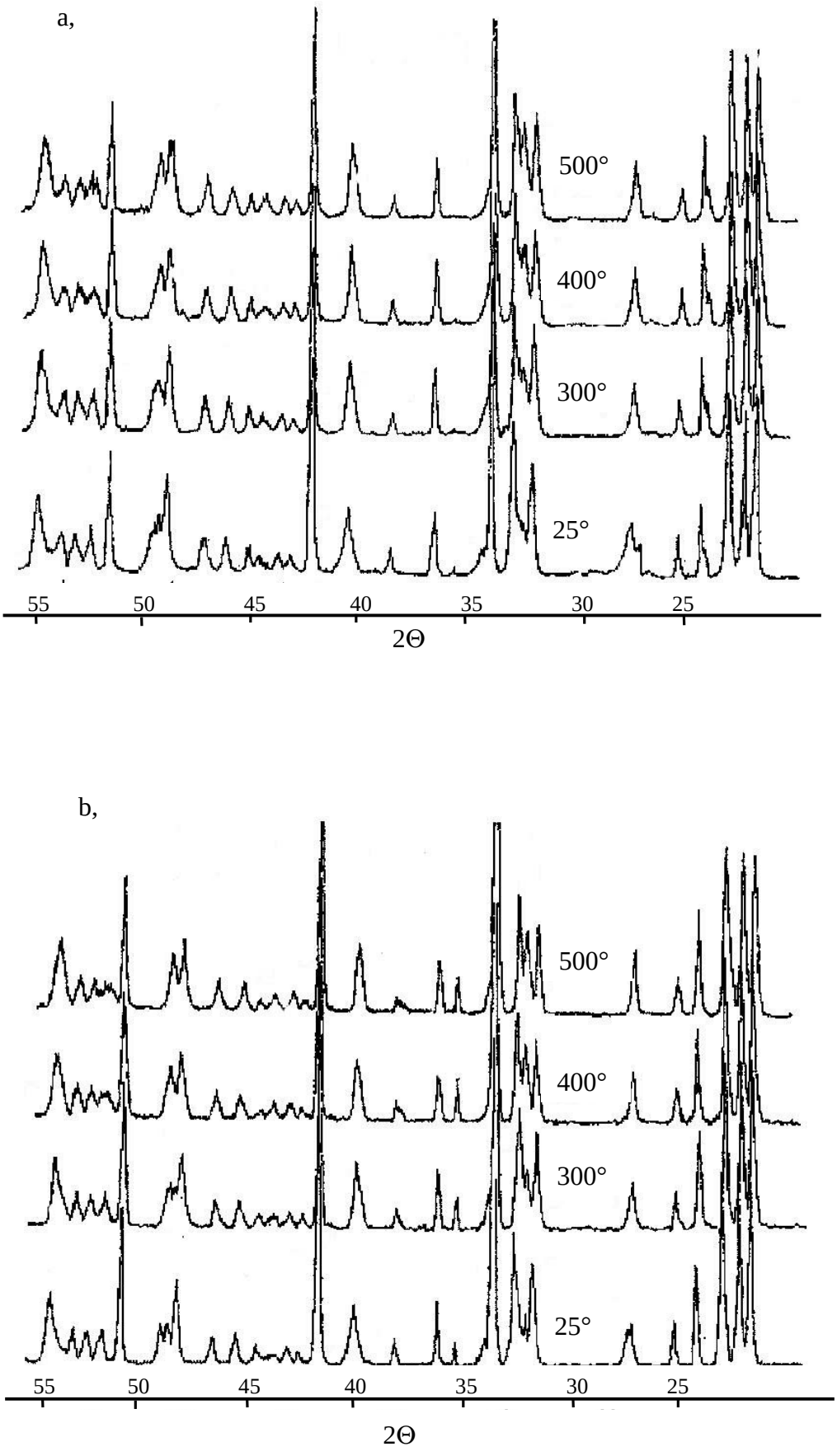


Figure 4.22 : Spectres RX de l'échantillon de WO_3 pur (n°=10) et de WO_3/TiO_2 (n°=10).

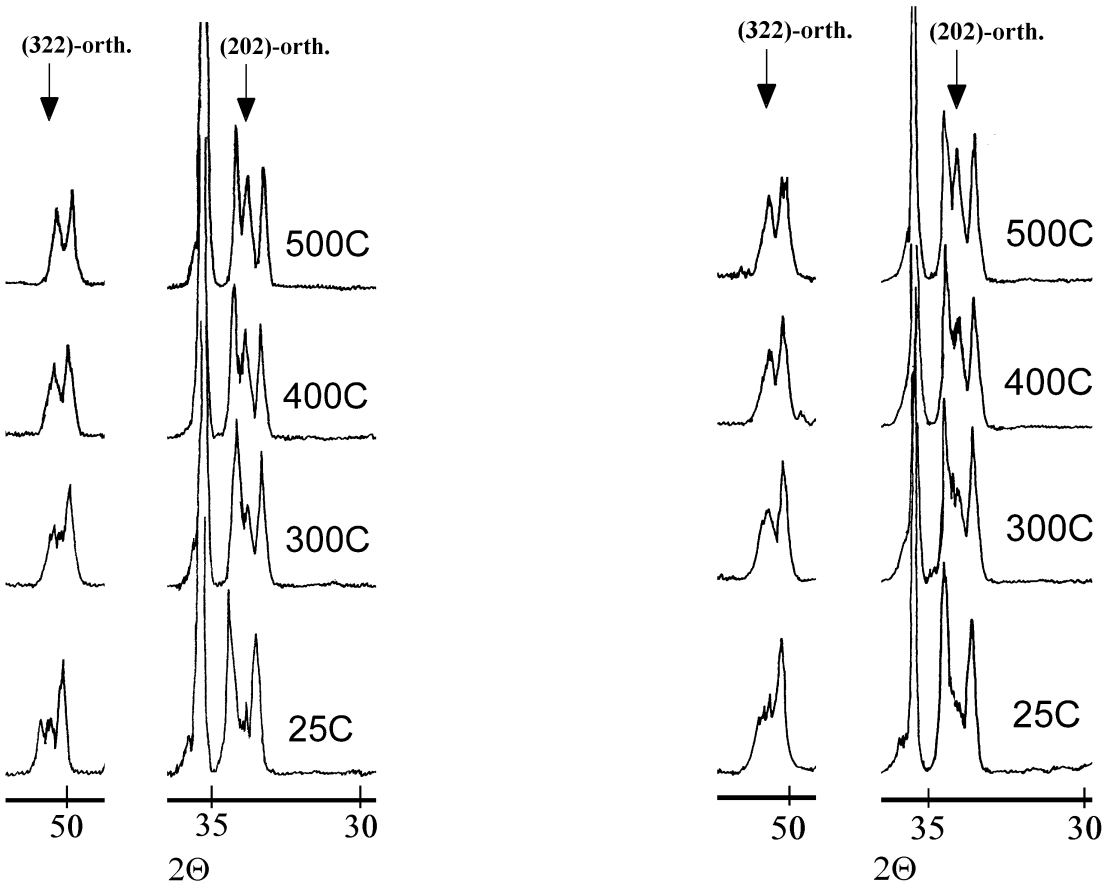


Figure 4.23 : Evolution des pics caractéristiques de certains plans cristallographiques en fonction de la température ;
a - WO_3 pur (n°=10).
b - WO_3/TiO_2 (n°=10).

2ème Partie

4.3 INTERACTION DES COUCHES WO_3 ET WO_3/TiO_2 AVEC NO_2

4.3.1. ETUDE DE LA SENSIBILITE DES COUCHES

4.3.1.1 Conditions expérimentales

Les mesures de la sensibilité des capteurs sont effectuées dans un courant d'air humide. Le débit d'air est de 500 cm^3/min. La pression partielle de la vapeur d'eau est de 10 mbar. Cette pression est choisie de manière à être le plus proche possible des conditions d'application des capteurs. C'est à dire du même ordre de grandeur que celle qui prévaut dans le pot catalytique.

Nous avons suivi l'évolution de la résistance en fonction du flux gazeux de NO_2 pour des valeurs de 0 (dans l'air), 10, 30 ppm de NO_2.

Nous avons, de la même manière, suivi l'évolution de la réponse à NO_2 pendant 15 minutes à différentes températures (300, 400 et 500 °C). Par ailleurs, entre deux séquences successives, nous attendons 15 minutes pour permettre la stabilisation de la résistance du capteur dans l'air.

4.3.1.2 Justification des choix

4.3.1.2.1 Température

Les capteurs que nous cherchons à développer sont prévus pour détecter principalement le dioxyde de l'azote au niveau du pot catalytique d'une voiture. La température de fonctionnement de ces capteurs est comprise entre l'ambiante et 500 °C.

4.3.1.2.2 Concentration de NO_2

Des études épidémiologiques ont montré qu'une exposition d'un sujet normal pendant une période de 24 heures à des concentrations supérieures à 0,05 ppm peut avoir des conséquences néfastes sur l'organisme. Toutefois, cette valeur est souvent dépassée dans les agglomérations à fort trafic routier.

La valeur de 30 ppm est choisie en tenant compte en plus de la concentration de NO_2 du niveau du pot catalytique.

4.3.1.3 Valeur limite de R

D'après la littérature, nous avons remarqué que le choix des électrolytes solides utilisables pour la réalisation de capteurs à électrolyte solide, doit répondre à certains critères parfois contradictoires [132].

Théoriquement, la conductivité totale de l'électrolyte ou de chaque matériau de base ne constitue pas un facteur limitant. Cependant, celle-ci doit être suffisamment élevée pour que l'impédance de la cellule reste négligeable devant l'impédance d'entrée des appareils de mesure disponibles. On considère que la limite supérieure de la résistance d'électrolyte est de 1 MOhm. Cette résistance dépend de la nature et de la composition de l'électrolyte. Elle peut être diminuée par augmentation de la température ou réduction de l'épaisseur de l'électrolyte (films minces).

L'électrolyte solide ou plus généralement tout matériau de base pour un capteur, doit également répondre à des critères non électrochimiques :

- Stabilité physico-chimique (stabilité thermique, absence de transformation à l'état solide)
- Stabilité mécanique (en particulier une rigidité suffisante)
- Coefficient de dilatation compatible avec ceux des éléments constitutifs de la cellule
- Inertie chimique vis-à-vis des différents gaz de matériaux en contact avec lui.

Le capteur d'oxygène est le seul capteur de ce type connaissant à l'heure actuelle un développement industriel important. Des capteurs pour d'autres gaz (CO_2, H_2, NO_2, …) font l'objet de recherches intensives, certaines au stade du pré-développement.

D'après l'évolution de ces recherches, une valeur limite de mesure de la résistance s'impose. Dans notre cas, plusieurs essais effectués par l'industriel ont montré qu'une valeur de 100 MOhm constitue une limite raisonnable et efficace pour les applications espérées.

La limite a été fixée à 100 MOhm car cette valeur est déjà très élevée et largement suffisante pour de telles applications.

Deuxièmement, au dessus de cette valeur, d'autres phénomènes parasites interviennent et, par conséquent, les mesures de résistance perdent leur signification physique dans le rôle d'un capteur sans oublier que ce capteur sera monté dans une cellule de mesure et constituera un des composants d'un circuit.

4.3.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.3.2.1 Capteur WO_3 pur

La Figure 4.24 montre les réponses du capteur à base de WO_3 pur, pour un flux de 10 ppm et 30 ppm de NO_2 à 300, 400 et 500 °C.

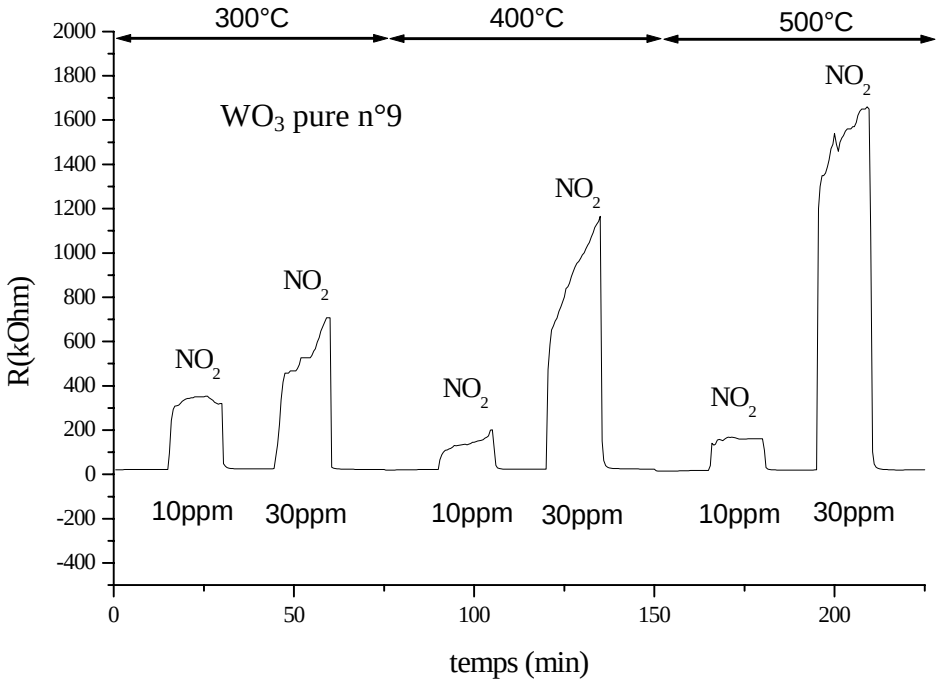


Figure 4.24 : Réponse du capteur à base de WO_3 pur pour un flux de 10 et 30 ppm de NO_2 à 300, 400 et 500°C.

Nous avons constaté que le sens d'évolution de la réponse du capteur de WO_3 est en bon accord avec la littérature [48, 50-52] Sous l'influence de NO_2, qui est un gaz oxydant, la résistance de l'oxyde semi-conducteur de type 'n' augmente avec la température. La réponse pour le dioxyde d'azote est rapide, pour 10 ppm de NO_2 la résistance atteint la valeur maximale en quelques minutes, par contre pour 30 ppm de NO_2 la résistance ne se stabilise pas, même après 15 minutes. Après l'arrêt du flux de NO_2 la résistance reprend vite sa valeur initiale. Il en résulte que le changement de la résistance est bien réversible.

Une augmentation de la concentration de NO_2 entraîne un changement de la résistance et par conséquent une augmentation de la sensibilité du capteur. L'augmentation de la sensibilité peut être expliquée par la croissance du nombre de molécules NO_2 adsorbées sur la surface de WO_3. Comme le montre la figure 4.24, nous constatons que dans le cas de 10 ppm, le maximum de sensibilité du capteur est observé à 300°C. Contrairement au cas d'un flux de 30 ppm, le maximum de sensibilité du capteur est observé à 500°C. Aussi notons que la sensibilité augmente en fonction de la température pour 30 ppm de NO_2.

4.3.2.2 Couches TiO_2

Sur la figure 4.25, nous avons représenté l'évolution de la résistance des capteurs de TiO_2 pur fabriqués à partir de produits commerciaux (DT51 et Merck), dans l'air et en présence de NO_2. Nous remarquons que la résistance des couches de TiO_2 est très élevée même à haute température et dans l'air. A température ambiante, les couches de TiO_2 sont complètement isolantes (à 300°C, la résistance est d'environ 300 Mohm pour les 2 couches).

La sensibilité (définie comme étant le rapport de la résistance de NO_2 et celle de l'air ($S = R_{NO2}/R_{air}$)) des couches TiO_2 est insignifiante pour les deux capteurs. Notons cependant que la taille des grains influence énormément la variation de la résistance. Ceci est en bon accord avec les résultats de la littérature [65]

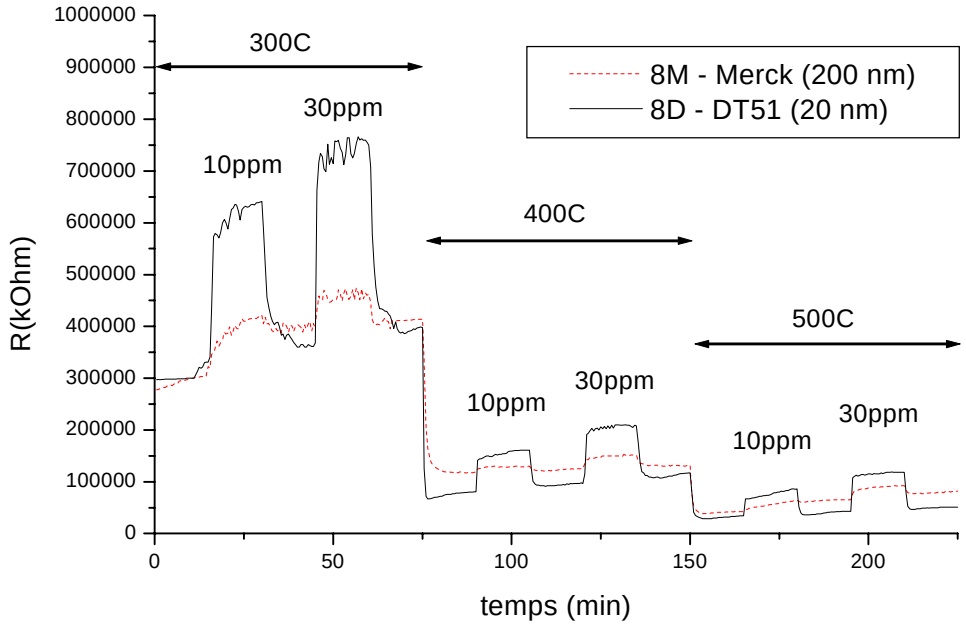


Figure 4.25 : Réponse du capteur à base de TiO_2 pur pour un flux de 10ppm et 30ppm de NO_2 à 300, 400 et 500°C.

4.3.2.3 Capteurs WO_3/TiO_2

La figure 4.26 présente la variation de la résistance du capteur (95% WO_3 - 5% TiO_2) et celui de WO_3 pur (respectivement échantillon n°11 et n°9). En comparant les deux réponses, sous l'influence de NO_2, nous pouvons constater une augmentation très nette de la résistance dans le cas du mélange. Bien que la sensibilité des couches de TiO_2 est négligeable par rapport à celle de la couche WO_3, l'ajout de cet oxyde à WO_3 entraîne une augmentation significative de la sensibilité. Ceci peut être expliqué d'une part, par l'augmentation de la surface spécifique de WO_3 en tenant compte des interfaces WO_3 /TiO_2, d'autre part, par l'effet catalytique de TiO_2.

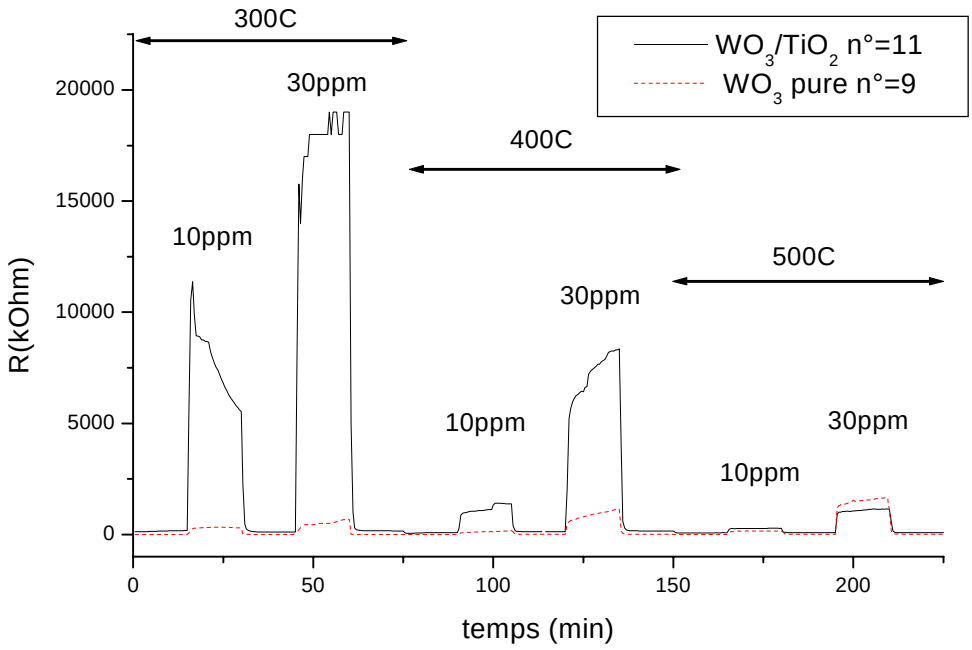


Figure 4.26: Réponse du capteur à base de WO_3 et WO_3/TiO_2 (n°=9 et 11 ; WO_3 pur et dopé avec 5% TiO_2 DT51) pour un flux de 10ppm et 30ppm de NO_2 à 300, 400 et 500°C.

La figure 4.27 montre les signaux obtenus pour les échantillons n°12 et n°14 avec une échelle linéaire et une échelle logarithmique. Les deux échantillons ont la même composition chimique (90% WO_3 et 10% TiO_2). Cependant, la seule différence résulte dans le dopage par TiO_2 (12 et 14 sont respectivement dopés par TiO_2 DT51 et Merck). Le capteur n°12 présente une résistance deux fois plus élevée que celle du capteur n°14. Plusieurs points sont à l'origine de ces constatations :

- La contribution de la résistance du pourcentage de TiO_2 additionné.
- La morphologie de TiO_2.
- L'augmentation de la surface spécifique de WO_3 due à la présence de liaisons surfaciques du type W-O-Ti au niveau des interfaces entre les grains de WO_3 et TiO_2.
- Effet catalytique de TiO_2

En effet, l'échantillon n°12 est dopé par TiO_2 dont les particules ont une taille moyenne de 20 nm. Ce qui donne des poudres plus homogènes, de taille constante pour une meilleure adhérence.

Le même effet se manifeste dans le cas des capteurs de n°13 et n°15 dans lesquels la teneur en TiO_2 est de 20%. La figure 4.28 montre les résultats dans le cas de ces échantillons.

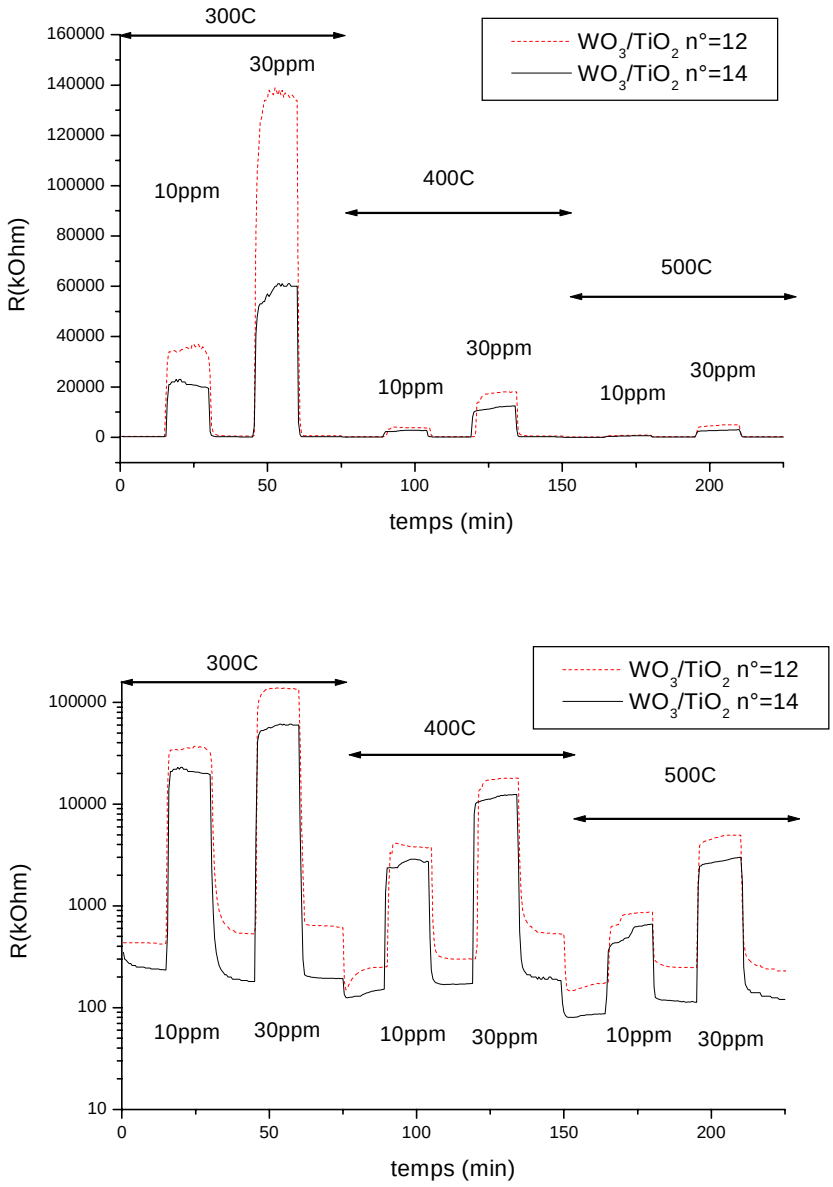


Figure 4.27 : Réponse du capteur à base de WO_3 et WO_3/TiO_2 (échantillons 12 et 14 ; dopés avec 10% de TiO_2 DT51 et Merck) pour un flux de 10ppm et 30ppm de NO_2 à 300, 400 et 500°C avec une échelle linéaire et logarithmique.

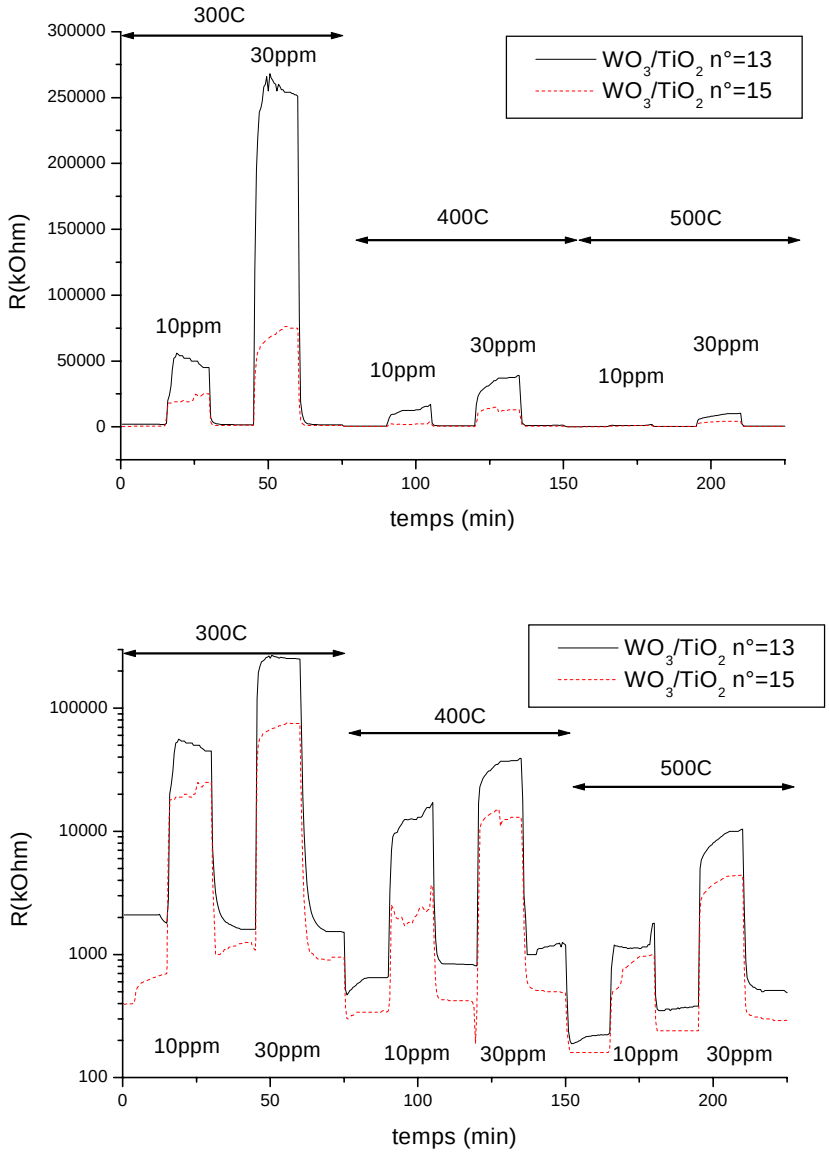


Figure 4.28: Réponse du capteur à base de WO_3 et WO_3/TiO_2 (n°13 et 15, dopés avec 20% TiO2 DT51 et Merck, respectivement) pour un flux de 10ppm et 30ppm de NO_2 à 300, 400 et 500°C avec une échelle linéaire et logarithmique

Nous pouvons remarquer que dans le cas de tous les capteurs de WO_3/TiO_2 la sensibilité des capteurs augmente avec la concentration de NO_2 et diminue avec la température. La sensibilité maximale est toujours observée à 300°C.

Dans l’air, la résistance diminue avec la température ce qui est normal pour le comportement d’un semi-conducteur. Cependant, si on considère que la limite supérieure d’évaluation de R est 100 MOhm et que cette valeur constitue la frontière entre le comportement d’un semi-conducteur et d’un isolant, nous pouvons considérer que les couches de TiO_2 sont complètement isolantes dans l’air et pour toutes températures variant de l’ambiante à 500°C.

Par contre, la couche de WO_3 pur possède une résistance de quelques dizaines de kOhm ce qui montre l’importance de la concentration des vacances d’oxygène. Par ailleurs, l’addition de TiO_2 à WO_3 augmente la résistance.

Comme nous l’avons déjà signalé l’addition de grains fins de TiO_2 est à priori plus favorable. Rappelons que le maximum de sensibilité est observé à 300°C dans tous les cas de figure.

4.4 DISCUSSIONS DES RESULTATS EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX ET CONFRONTATION AVEC LA LITTERATURE.

Comme nous l'avons déjà signalé, la structure du capteur, dans sa forme constitutive et son application, varie avec différents paramètres, en particulier, le procédé d'élaboration de la partie sensible de celui-ci. L'alumine constitue un support de couche avec une adhérence plus au moins efficace en fonction du temps. Le platine, réputé pour une bonne tenue en température, nous a permis par l'intermédiaire des électrodes de mener les études thermiques et électriques dans de meilleures conditions.

Les techniques de préparation du matériau de base (partie sensible du capteur) influent considérablement sur les études physico-chimiques qui s'en suivent, tant en ce qui concerne le mode de formation de ces couches que pour ce qui est du niveau de taux (optimum) de défauts ponctuels présents dans leur réseau cristallin. Puisque, ces derniers constituent une richesse pour leur emploi en tant que capteur à gaz mais soulignent aussi la difficulté que l'on rencontre pour maîtriser leur développement technologique. En effet, le procédé sol-gel offre une technique originale pour préparer ces matériaux. La difficulté majeure réside dans le choix des paramètres intervenant dans le mode opératoire pour optimiser la formation d'un oxyde stable chimiquement et physiquement. De ce fait, les risques d'élaborer plusieurs types d'oxydes de WO_3, hydratés, stœchiométriques ou présentant un écart par rapport à la composition nominale, ne sont pas négligeables. Il faut, par conséquent en tenir compte. Le premier traitement thermique à 800°C, pendant 10 heures est prévu, en principe, pour pallier ce problème. Ce choix de température élevée et de temps est fixé suite à une série d'expériences, dans le but d'éliminer le maximum d'eau et d'éviter la formation d'hydrates et par la suite tenter d'obtenir une concentration optimale de vacances d'oxygène pour le bon fonctionnement du capteur.

Certes, si la formation d'hydrates pourrait être évitée et optimisée par des traitements thermiques, la formation d'oxydes non stœchiométriques WO_{3-x} avec la bonne concentration de vacances d'oxygène est incontrôlable.

Le matériau, que nous avons synthétisé, bien qu'en suivant le même mode opératoire, présente une mauvaise inertie chimique par rapport à l'humidité de l'air.

Ceci est probablement due à une forte concentration de vacances d'oxygène, ce qui a pu avantager un éventuel phénomène d'adsorption. En effet, l'eau provenant de l'air peut s'adsorber sur la surface du capteur. Ceci dépend de sa qualité et du nombre d'espace actif sur la surface. La présence d'eau peut ainsi influencer le processus de détection et les interactions entre la surface du capteur et le gaz à détecter.

Cependant, le matériau présente une stabilité physico-chimique (stabilité thermique, absence de transformations à l'état solide) assez convenable. En effet des travaux [82-84] ont montré que la structure et les propriétés électriques dépendent énormément de la température de calcination subit par le capteur après son élaboration. Des changements intégraux dans le comportement des semi-conducteurs ont été observés

- transformation de type n à type p [85] ;
- amorphisation [122] ;
- apparition de nouvelles phases stables ou métastables [122]

Pour notre part, nous n'avons pas observé de tels changements. Le trioxyde de tungstène est resté dans sa phase monoclinique qu'il soit pur ou dopé.

Une observation comparative des résultats permet de constater que pour WO_3 pur, la transition de phase se déroule entre 300 et 360°C. Elle est réversible et a une énergie de l'ordre de 12 à 13 mJ/g. Ce résultat est symptomatique d'un changement structural monoclinique – orthorhombique qui consiste en une simple déformation ou distorsion de la maille. Ce résultat est connu sans ambiguïté [101].

Par contre dans le cas du mélange chimique (WO_3/TiO_2), un bon accord entre les résultats de diffraction des rayons X et de mesures électriques, montre clairement que la transition de phase du matériau WO_3 se déroule dans un domaine de température plus large et décalé vers les hautes températures. Ce domaine s'étend de 350°C jusqu'à une température de 550 °C. Cependant, nous n'avons pas pu observé cet effet par mesures calorimétriques.

Pour éclaircir ce point, des mesures calorimétriques ont été faites, en parallèle sur un mélange physique préparé avec les mêmes proportions de WO_3 et TiO_2. Les courbes DSC ont été enregistrées dans les mêmes conditions. Dans ce mélange, le WO_3 se comporte indépendamment de TiO_2 comme s'il était seul et pur. Ce résultat est en bon accord avec la littérature [102]. En effet, le diagramme de phase (figure 2.15) du mélange WO_3, TiO_2 montre que les deux oxydes sont bien séparés et au cours de la solidification c'est une décomposition qui se manifeste.

Il est donc clair que la transition de phase existe dans le mélange. Ce qui écarte toute possibilité de formation de liaisons chimiques entre les deux oxydes. Ce point est d'ailleurs vérifié par spectrométrie Raman et par spectroscopie UV-visible. Le spectre de diffusion Raman du mélange se présente comme la superposition des deux spectres. La spectroscopie UV-visible montre un transfert de charge $O_{2p} \rightarrow W_{5d}$ et $O_{2p} \rightarrow Ti_{3d}$, la forme et la pente de la bande de valence varie avec le teneur en TiO_2. L'explication du comportement du mélange est à rechercher dans l'effet de l'addition de TiO_2. Il s'agit d'un effet stabilisateur de l'oxyde de titane qui influence le déroulement de la transition de phase par la formation de liaisons de type (W-Ti, W-O-Ti) au niveau de l'interface.

Plusieurs auteurs [119, 113, 110, 112] ont étudié des matériaux catalyseurs de WO_3 supporté par TiO_2 . Ils montrent, en particulier, l'existence de liaisons surfaciques entre les grains de TiO_2 et de WO_3. Il s'agit de liaisons chimiques entre les atomes de tungstène et les atomes d'oxygène de TiO_2, qui se forment au niveau de l'interface.

Guttierez et collaborateurs [113] ont mené des études, sur WO_3 supporté par différents oxydes, par spectroscopie UV-visible. Ils ont constaté, que contrairement au système WO_3 sur l'alumine, le système WO_3/TiO_2 sur alumine révèle des contacts électroniques entre des centres de tungstène et de titane.

Dans le mélange, nous avons pu constater que la transition de phase est étalée dans un domaine de température plus large. Cet étalement est causé par la présence de TiO_2. Les amas (ou les grains) de TiO_2 forment au niveau de l'interface, des liaisons surfaciques (chimiques) avec WO_3. De ce fait l'addition de l'oxyde de Titane dans la composition des capteurs pourrait stabiliser ou augmenter la stabilité de WO_3.

D'ailleurs, l'effet stabilisation est vérifié au niveau de la 2ème transition de phase (β-WO_3. $\rightarrow$ α- WO_3). Cet effet a une énergie 2.23 fois plus faible dans le mélange. Cependant, il est important de noter qu'il s'agit d'une transition structurale plus importante. Il s'agit d'une structure complètement différente avec des paramètres très différents de ceux de la phase qui précède (tableau 4.6). Les valeurs d'enthalpie des transitions sont présentées dans le tableau 4.7.

Structure	a (A°)	b (A°)	c (A°)	α	β	γ
δ- WO_3	7.31	7.52	7.69	88.8°	90.9°	90.9°
γ- WO_3	7.30	7.54	7.69	90°	90.9°	90°
β- WO_3	7.34	7.57	7.75	90°	90°	90°
α- WO_3	5.25	5.25	3.92	90°	90°	90°

Tableau 4.6 : Les paramètres des différentes formes cristallographiques de WO_3

matériau	Transition de phase	T(°C)	Enthalpie (J/g)	Nature de l'effet
WO_3	$\gamma WO_3 \rightarrow \beta WO_3$	333	$1.5*10^{-4}$	endothermique
	$\beta WO_3 \rightarrow \alpha\ WO_3$	693	5,8	endothermique
WO_3/TiO_2	$\gamma WO_3 \rightarrow \beta WO_3$	347	----------	----------
	$\beta WO_3 \rightarrow \alpha\ WO_3$	732	2,6	endothermique

Tableau 4.7 : Valeurs d'enthalpie des transitions observées

De plus, ces capteurs sont soumis à des températures de l'ordre de 500°C, ce qui est gênant car le trioxyde de tungstène est assez volatile. Des mesures de volatilité ont montré que la présence de TiO_2 diminue sensiblement la volatilité de WO_3.

L'étude des couches épaisses de WO_3 avec différents rapports de concentration de TiO_2 montre, qu'après traitement thermique, la précipitation de cristaux enrichis en WO_3 reste dans la phase monoclinique pour tous les échantillons. Par ailleurs, l'addition de TiO_2 stabilise d'avantage ces couches.

Notons, cependant que TiO_2 se trouve dans sa forme anatase. Sur la base de ces résultats, le TiO_2 joue le rôle de stabilisateur. Il s'incruste dans la couche et intervient de plusieurs manières :

- en gênant le déroulement de la transition de phase, il l'étale sur une plage de température plus large
- en formant des liaisons chimiques de type (W-Ti, W-O-Ti) ; il s'agit de liaisons de contacts intra-granulaires qui constituent l'interface entre les grains de WO_3 et de TiO_2

A l'issu de ces constatations, on peut donc penser que la microstructure du capteur est constituée d'une couche polycristalline et homogène de WO_3 dans laquelle sont incrustés des grains de TiO_2 avec une zone qui forme l'interface entre les grains de WO_3 et de TiO_2. Dans ce matériau policristallin, il existe des grains monocristallins de WO3 joints entre eux en formant des limites communes. Ces interfaces formées ont des structures complexes qui consistent en quelques couches en désordre. Ce qui favorise la présence des états de piège et de discontinuité à l'interface des grains par rapport à une couche monocristalline. La figure 4.29 donne une schéma de la microstructure.

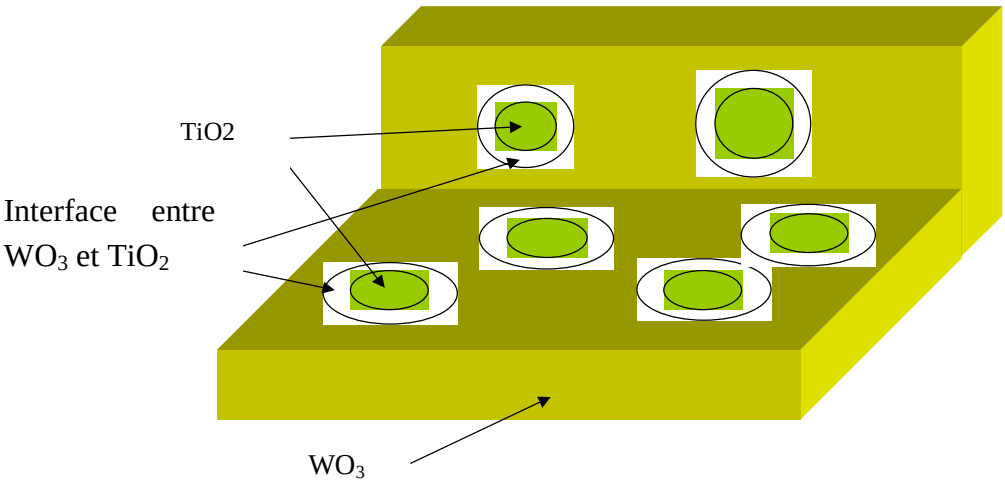


Figure 4.29: Modèle proposé pour la microstructure des capteurs chimiques à base de mélange WO_3/TiO_2.

En effet, la création de liaisons de contact inter et intra-granulaires augmente les états de piège et de discontinuité à l'interface des grains, il s'en suit une augmentation de la résistance de la couche polycristalline de WO_3.

Dans la région surfacique des grains, il se manifeste, en principe, la formation d'une région de charge surfacique sous l'influence du gaz adsorbé. Quand l'épaisseur (L) de la région de charge surfacique dépasse le diamètre moyen des grains (D), ceux-ci vont être complètement piégés dans la région de charge et la résistance du capteur pourra être déterminée par la somme des résistances de l'interface et de la masse.

Des études [49, 61-62] ont montré que la densité des électrons à l'interface et dans la masse diminue avec le diamètre des grains, ce qui conduit à une augmentation de la résistance. D'autre part, l'épaisseur L de la région de charge augmente avec le flux de NO_2. Ceci est dû à la différence d'affinité électronique de l'oxygène de l'air et de NO_2 (de la concentration et de la quantité de NO_2 adsorbée).

La corrélation de tous les résultats obtenus nous a permis d'appréhender le comportement des couches épaisses (WO_3, WO_3/TiO_2) sous leur aspect général et surtout sous l'aspect comportement propre au matériau lui même. Or, ces capteurs sont prévus pour des mesures en continu de la concentration d'une espèce chimique (NO_2) dans un mélange gazeux. Il est donc nécessaire d'appréhender le comportement de ces capteurs vis-à-vis du gaz à détecter. Nous avons, de ce fait entrepris d'étudier leur sensibilité face à un flux de NO_2.

La figure 4.30 montre l'évolution de la résistance de tous les échantillons en fonction de la température ($\log R = f(T)$), dans l'air, en présence de 10 et 30 ppm de NO_2, respectivement.

Si nous résumons ces constatations, nous retenons pour les 2 échantillons de WO_3 pur les points suivants :

<u>Echantillon n°9</u>

- Un phénomène irréversible attribué à la perte d'eau adsorbée
- La transition de phase monoclinique → orthorhombique de WO_3 n'est pas observable
- La transition de phase orthorhombique → tétragonale est observée à 692°C

<u>Echantillon n°10 (131/13)</u>

- Absence d'eau adsorbée
- Transition de phase monoclinique → orthorhombique observable à 333°C
- La transition de phase orthorhombique → tétragonale est observée à 693°C

D'après ces constatations, nous pouvons expliquer cette différence par un changement au niveau de la texture et de la structure du matériau de la couche.

En effet, l'échantillon n°9 bien qu'il soit stœchiométrique, il présente une mauvaise inertie chimique vis-à-vis de l'humidité.

La concentration des vacances d'oxygène est à priori très élevée, ce qui facilite l'adsorption de l'eau sur la surface, puisque, ce phénomène dépend de l'état de la surface (défauts et sites vacants) et inversement l'état de la surface dépend du phénomène d'adsorption. En plus l'humidité est un élément constitutif de l'atmosphère.

La présence de cet effet conduit à une extension de la transition de phase, d'autant plus que la technique n'est pas d'une grande sensibilité.

Ce phénomène est d'ailleurs justifié par les valeurs des résistances obtenues pour les deux échantillons. A titre d'exemple, à température ambiante, l'échantillon n°10 (131/13) possède une résistance très élevée (environ 100 MOhm) alors que celle du n°9 n'est que de 1 MOhm. Ce qui correspond, à la différence des concentrations des vacances d'oxygène se trouvant dans les couches. La même différence est observée entre l'échantillon, fourni par l'industrie et celui que nous avons préparé dans les mêmes conditions (90% WO_3, 10% TiO_2).

Ce qui permet de dire que la concentration des vacances d'oxygène dans l'échantillon que nous avons préparé est plus importante que celle correspondant à l'équilibre. En effet, pendant les mesures de sensibilité, nous avons observé une incorporation d'oxygène dans les couches. Par ailleurs et compte tenu de toutes ces observations, nous ne pouvons pas affirmer sans ambiguïté que ce que nous avons préparé correspond à un hydrate bien défini. Cependant, la concentration importante de vacances d'oxygène, dans ce matériau, permet de conclure qu'il s'agit probablement d'un oxyde non stœchiométrique. Par contre, d'après les résultats expérimentaux obtenus, on peut affirmer que cet oxyde se trouve dans sa phase monoclinique à la température ambiante.

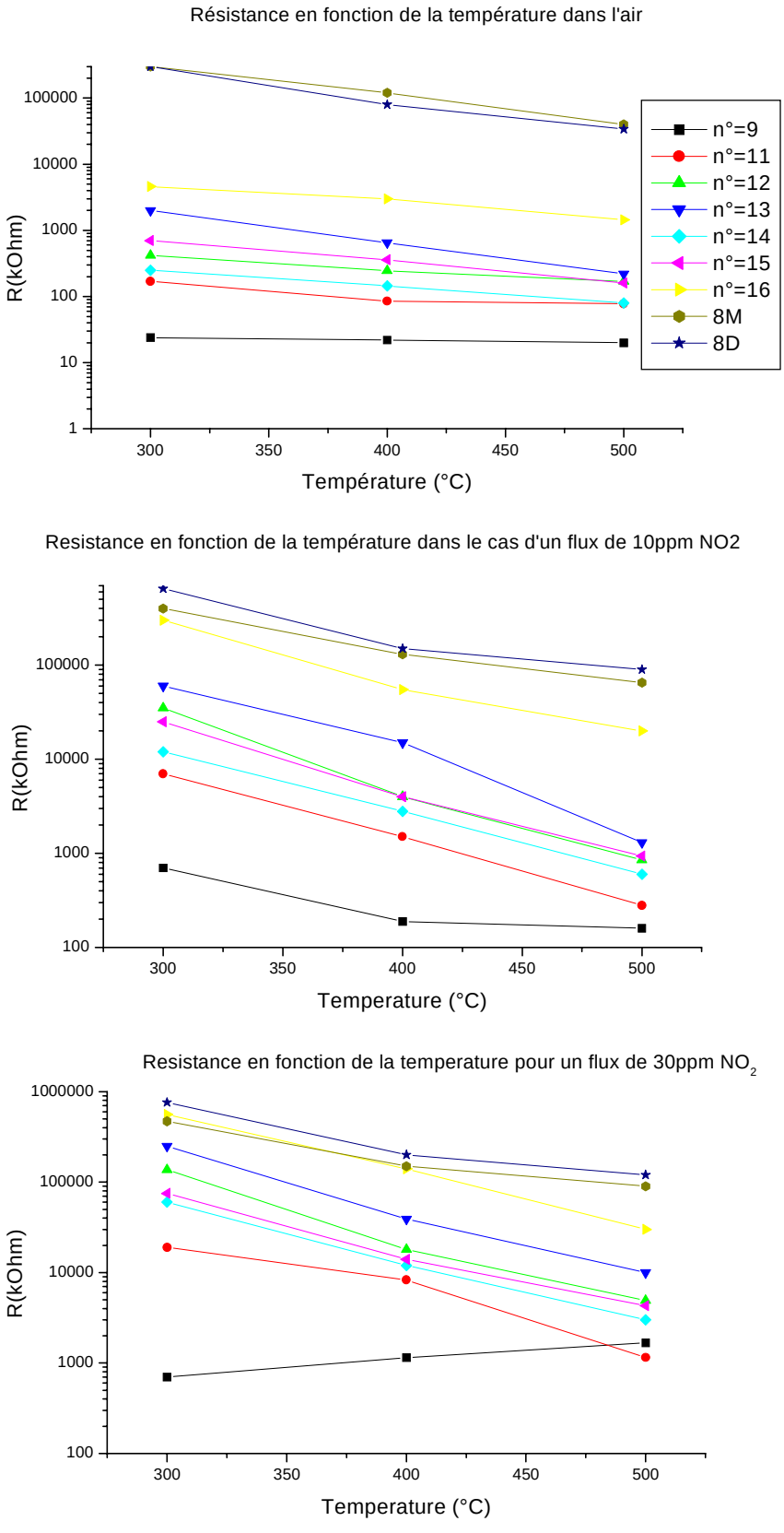


Figure 4.30: Variation de la résistance en fonction de la température (logR=f(T)) avec une échelle logharitmique dans l'air, en présence de 10 et 30 ppm de NO2.

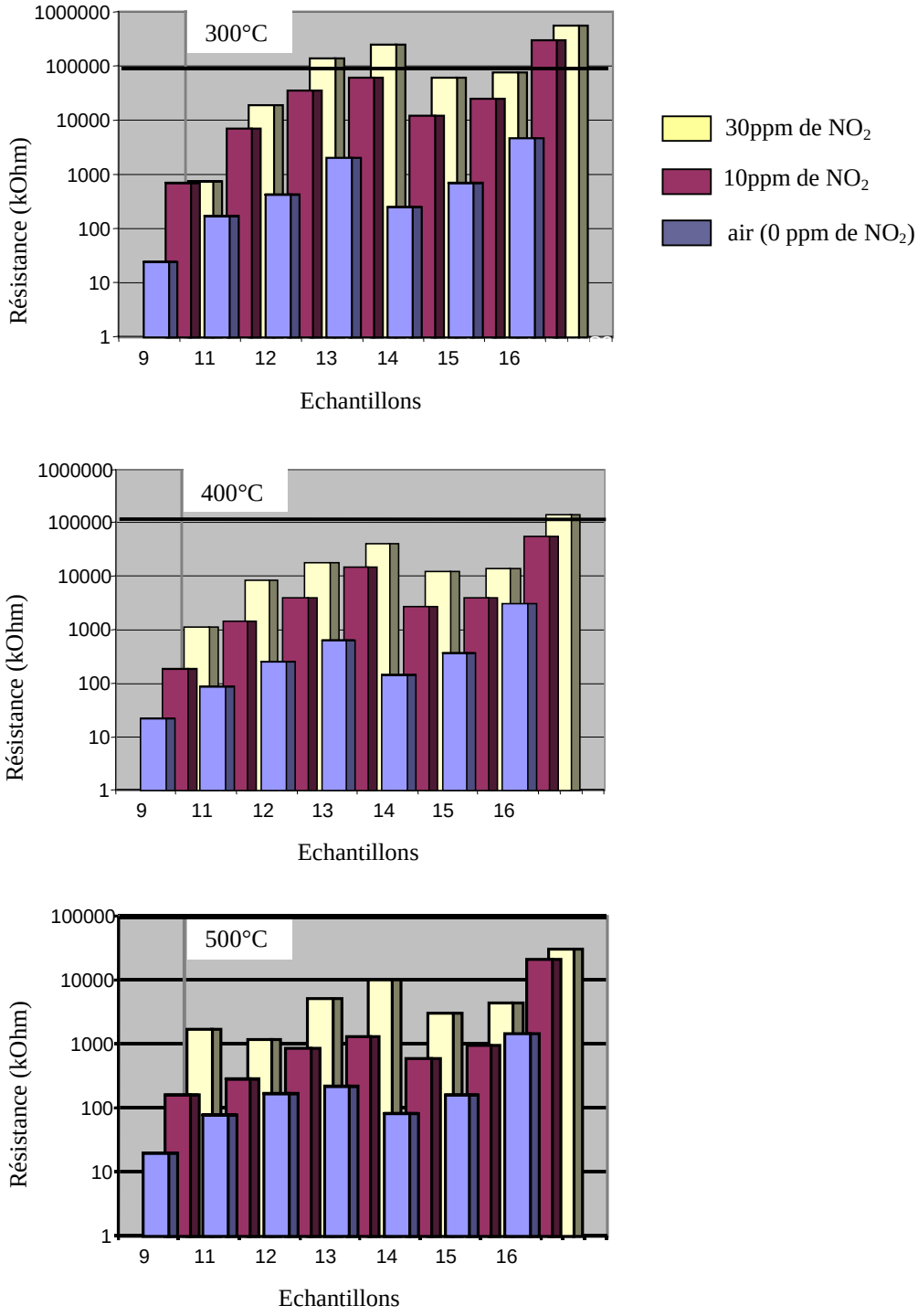


Figure 4.31 : Evolution de la résistance en fonction de la concentration de NO_2 pour les différents échantillons

Si nous respectons la limite fixée, pour un flux de 10 ppm de NO_2, le capteur n°16 (40% TiO_2 Merck) sort des limites à 300 °C et 400 °C. De même pour un flux de 30 ppm, les capteurs n°12 et 13 (10 et 20% TiO_2 DT51) dépassent la frontière de 100 Mohm à 300°C (figure 4.31). La figure 4.32 donne la variation de la sensibilité ($S=R_{NO2}/R_{air}$) en fonction des échantillons et de la température.

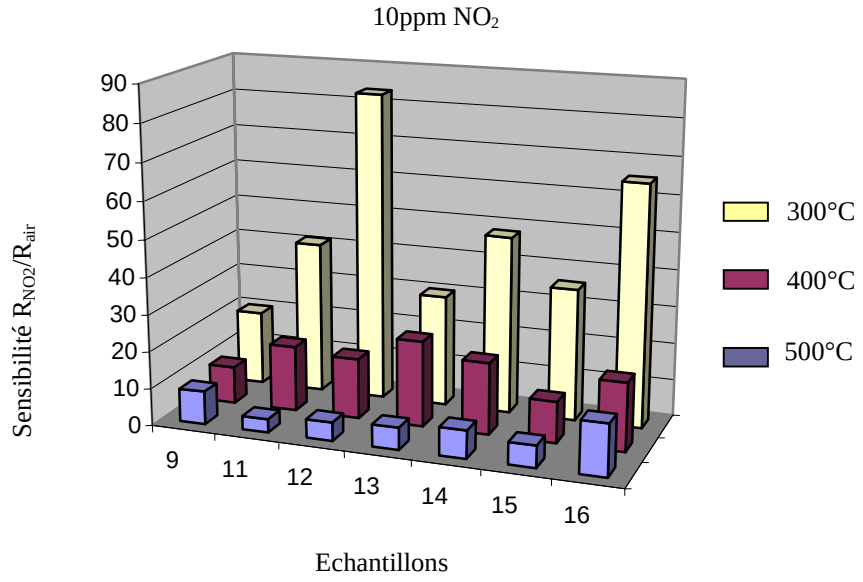
En comparant les résultats des différents capteurs et sur la base de la figure 4.32 a, nous pouvons remarquer les points suivants :

- La sensibilité est plus élevée à 300°C pour tous les échantillons, et elle diminue avec la température.
- Les échantillons qui contiennent TiO_2 ont une sensibilité plus importante que celle du capteur à base de WO_3 pur à 300 et 400°C, donc TiO_2 augmente la sensibilité de la couche.
- A 500°C la couche de WO_3 pur possède une sensibilité plus élevée que les mélanges.
- L'échantillon n°12 contenant 10% de TiO_2 DT51 est le plus sensible.
- Les capteurs contenant 20% de TiO_2 (n°13 – DT51 et n°15 – Merck) sont les moins sensibles.

En présence de 30 ppm de NO_2 la variation de la sensibilité en fonction des échantillons et de la température est présentée sur la figure 4.32 b. On peut remarquer une différence importante, l'échantillon n°14 (90% WO_3, 10% TiO_2-DT51) est le plus sensible pour 30 ppm de NO_2. En passant de 10 à 30 ppm, sa sensibilité est multipliée par 6. Dans le cas de l'échantillon n°12 (90% WO3, 10% TiO_2-Merck), le plus performant en présence de 10 ppm de NO_2, le facteur multiplicateur n'est que de 2,5. En général le reste des capteurs pour les deux valeurs de flux de NO_2 présentent une sensibilité acceptable.

En respectant la limite de mesure de R que nous avons fixée, les échantillons n°12, 13 et 16 (10%, 20% TiO_2-DT51 et 40% TiO_2-Merck, respectivement) dépassent, du point de vue résistance la limite sous l'influence de 30 ppm à 300°C.

a,



b,

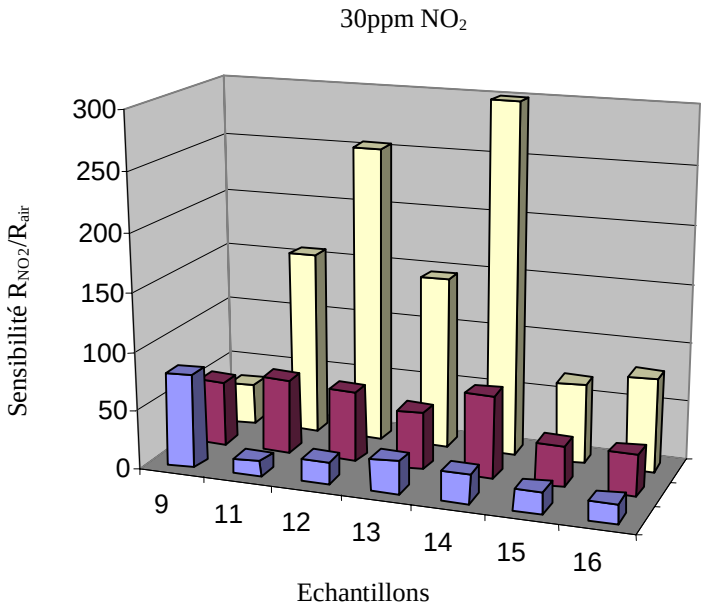


Figure 4.32 : Variation de la sensibilité en fonction des échantillons et de la température: a, - 10 ppm de NO_2 ; b, - 30 ppm de NO_2

4.5 RESUME

Le tableau 4.8 donne un résumé des résultats que nous avons obtenus, en respectant les limites de mesure de la résistance.

Comportement	Semi-conducteur		Isolant
R	→	100000	R (kOhm)
Capteurs purs	N°9 (WO_3)		8M 8D (TiO_2)
300°C	10 ppm	11, 12, 13, 14, 15,	16
	30 ppm	11, 14, 15	12, 13, 16
400°C	10 ppm	11, 12, 13, 14, 15, 16	
	30 ppm	11, 12, 13, 14, 15	16
500°C	10 ppm	11, 12, 13, 14, 15, 16	
	30 ppm	11, 12, 13, 14, 15	16

Tableau 4.8 : Résumé des résultats des mesures de la sensibilité

De l'analyse de ce tableau ressort plusieurs points :

- Dans le mélange d'oxyde (WO_3/TiO_2), une étude en fonction du pourcentage de TiO_2, compris entre 0 et 20% est largement suffisant pour développer un capteur de gaz à base de WO_3/TiO_2.
- En général, la sensibilité est nettement améliorée par l'addition de TiO_2. Ceci est dû d'une part à l'augmentation de la surface spécifique de WO_3 en tenant compte des interfaces WO_3/TiO_2, d'autre part à l'effet catalytique de TiO_2.
- Le maximum de sensibilité est toujours observée à 300°C. Cependant, pour un fonctionnement à température plus élevée, certains capteurs peuvent répondre à ce besoins.

Développer ou réaliser un capteur implique un bon choix du matériau de base et une bonne réaction (réponse) vis-à-vis de l'environnement de son entourage. Il est évident que l'élaboration et l'état de surface des couches destinées à cet usage jouent un rôle primordial dans la fabrication d'un capteur. Comme nous l'avons déjà signalé, l'élaboration des matériaux de base (WO_3, WO_3/TiO_2) présente la particularité de mettre en jeu en même temps différents mécanismes réactionnels.

Les couches que nous avons élaborées présentent une bonne réactivité vis-à-vis du dioxyde d'azote et un maximum de sensibilité à 300°C. Cependant, pour une application à 400° ou 500°C, il y en a qui possèdent une sensibilité satisfaisante à ces températures.

En effet, une élévation de température favorise les vitesses de réaction et par suite, les temps de réponse et la réversibilité du capteur. Cependant, le choix de la température du travail s'avère délicat si l'on tient compte du fait que ce paramètre détermine aussi la nature et la concentration des états de surface et par conséquent de la réactivité même du capteur vis-à-vis des divers gaz.

Par ailleurs, l'addition de TiO_2 à WO_3 a permis d'améliorer entre autres, la stabilité des couches. En effet, la présence de TiO_2 dans les couches permet d'agrandir la surface spécifique et donne à la couche une meilleure texture et microstructure au niveau de la surface et des interfaces qui lient les grains de TiO_2 à WO_3.

Il est important et indispensable de signaler le phénomène d'adsorption de l'humidité (et/ou d'oxygène et des groupements hydroxyles) que nous avons constaté, puisque l'état de la surface en dépend. En effet, ces espèces sont des éléments constitutifs de l'atmosphère à analyser, susceptibles d'évoluer avec les conditions expérimentales de température et de pression. Elles constituent des interférants vis-à-vis du gaz à détecter. De ce fait, elles conditionnent souvent la stabilité des couches dans le temps et peuvent aussi agir comme inhibiteur ou promoteur de l'adsorption du gaz à détecter.

En conclusion de ce chapitre, nous dirons que nous sommes encore loin d'avoir réalisé le capteur sensible, stable et sélectif. Cependant, ce travail n'est qu'à ses débuts, limité aux seuls échantillons de tungstène et titane dont nous disposons. La nature chimique du milieu réactionnel joue un rôle primordial dans l'élaboration des couches et il faut affiner le choix des conditions expérimentales de cette élaboration et approfondir l'étude de l'influence des paramètres.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les capteurs de composition gazeuse subissent une évolution marquante dans leurs caractéristiques, en particulier avec le développement des capteurs « tout solide », qui présentent de nombreux avantages (réalisation simple, miniaturisation, utilisation de techniques propres à la micro-électronique…). Les capteurs de mesure en continu et in-situ de la concentration d'une espèce chimique dans un mélange gazeux connaissent un développement important, plus particulièrement lié au contrôle des combustions avec la double motivation d'économie d'énergie et de réduction de la pollution atmosphérique. De nombreux nouveaux capteurs de composition de gaz (capteurs électriques) concernent des molécules consommées ou produites lors de l'oxydation des combustibles fossiles : O_2, CO, CO_2, H_2O, SO_2, SO_3, NOx, CHx, ….

Afin d'approcher la formation de couches épaisses d'oxyde semi-conducteurs ou de mélange d'oxyde déposées sur alumine, destinées à la détection de NO_2, nous avons orienté notre travail vers l'aspect du comportement propre au matériau et son comportement vis-à-vis du gaz à détecter.

Ce mémoire porte donc sur l'étude de couches épaisses à base de trioxyde de tungstène (WO_3) et/ou de mélange de trioxyde de tungstène et de dioxyde de titane (WO_3/ TiO_2) déposés sur l'alumine (Al_2O_3). Ces couches sont prévues pour réaliser des capteurs de contrôle du dioxyde d'azote dans le pot catalytique d'une voiture. La température de fonctionnement de ces capteurs est comprise entre l'ambiante et 500°C.

Dans un premier temps, et pour situer le sujet abordé par rapport aux différents travaux publiés dans la littérature, nous avons présenté quelques notions générales et théoriques sur les semi-conducteurs et les capteurs, leurs caractéristiques et les exigences de leur réalisation.

Dans la continuité de cette perspective, ce premier chapitre était suivi par une synthèse bibliographique concernant le WO_3, le mélange WO_3/ TiO_2. Nous avons défini le capteur, son rôle, ses caractéristiques et les conditions de sa réalisation. Nous avons aussi discuté la chimie de l'azote et des oxydes d'azote et présenté leurs intérêts du point de vue développement industriel et leurs dangers sur la vie humaine, végétale et environnementale.

Le trioxyde de tungstène en produit commercial ne présentant aucun intérêt dans ces recherches, une nouvelle formulation de matériaux a été mise au point en utilisant la méthode sol-gel. Ces deux approches ont été abordées avec la perspective de caractériser la surface du capteur dans les conditions expérimentales proches de celle de son utilisation (pression, température, débit). Les informations recherchées concernent les espèces formées dans la couche, notamment les intermédiaires réactionnels mises en jeu (identification, stabilité et réactivité), les étapes limitantes du processus étudiés.

Ces informations à caractère fondamental sont cruciales pour maîtriser la conception et le fonctionnement du système de contrôle dans son ensemble.

Pour atteindre ces objectifs, la procédure analytique adoptée consiste à corréler tous les résultats obtenus par différentes techniques d'analyses pour approcher l'aspect comportement propre du matériau et sa réaction vis-à-vis du milieu à son contact.

Les résultats de la spectroscopie UV-visible et de la spectrométrie Raman montrent que dans le cas des mélanges WO_3/ TiO_2, il s'agit d'une superposition des effets produits par WO_3 et TiO_2. Ce qui est en accord avec le diagramme de phase WO_3- TiO_2 qui montre qu'il n'existe pas de phase commune ou de composé intermédiaire dans le cas de ce mélange. Par ailleurs, les études thermiques effectuées par DSC montrent les différents comportements des mélanges chimiques en comparaison avec un mélange physique de WO_3/ TiO_2.

Une observation comparative des résultats permet de constater que pour WO_3 pur, la transition de phase monoclinique $\rightarrow$ orthorhombique se déroule entre 300 et 360°C. Par contre dans le cas du mélange chimique (WO_3/ TiO_2), un bon accord entre les résultats de diffraction X et de mesures électriques montrent clairement que la transition de phase du matériau WO_3 se déroule dans un domaine de température plus large et décalé vers les hautes températures. Ce domaine s'étend de 350°C jusqu'à une température de 550°C. Ce qui nous avons permis de mettre en évidence l'effet et l'importance de l'addition de TiO_2.

Vraisemblablement, l'oxyde de titane joue un rôle de stabilisateur. En effet, l'addition de TiO_2 influence le déroulement de la transition de phase par la formation de liaisons de type (W-Ti, W-Ti-O) au niveau de l'interface. Dans le mélange, nous avons pu constater que la transition de phase est étalée dans un domaine de température plus large. Cet étalement est causé par la présence de TiO_2. Les amas (ou les grains) de TiO_2 forment au niveau de l'interface, des liaisons surfaciques (chimiques) avec WO_3 ce qui augment la surface spécifique de la couche. De ce fait l'addition de dioxyde de titane dans la composition des capteurs pourrait stabiliser ou augmenter la stabilité de WO_3. De plus, ces capteurs sont soumis à des températures de l'ordre de 500°C, ce qui est gênant car le trioxyde de tungstène est assez volatil. Des mesures de volatilité ont montré que la présence de TiO_2 diminue sensiblement la volatilité de WO_3. L'exploitation conjointe de ces résultats obtenus expérimentalement nous conduit à proposer une approche structurale.

Comme nous l'avons constaté à travers notre étude bibliographique et nos résultats expérimentaux, les capteurs à base d'oxydes sont divers et complexes. Divers, du fait l'existence d'une grande variété d'oxydes stables pour un même composé (stœchiométriques ou présentant un écart par rapport à la stœchiométrie). Complexes, car la combinaison de réactions sol-gel et l'influence de certains paramètres sont déterminants pour la texture et la microstructure de l'état de surface du capteur.

Selon les résultats calorimétriques, nous avons constaté que l'échantillon WO_3 préparé par nos soins contient de l'eau adsorbée sur la surface. En effet, ce phénomène indésirable laisse penser à un écart important par rapport à la composition chimique nominale. La concentration des vacances d'oxygène est très élevée, ce qui facilite l'adsorption de l'eau sur la surface.

Il faut tenir compte des états de surface de ces oxydes en particulier l'oxygène et les groupements hydroxyles adsorbés en surface. Puisque ces espèces sont des éléments constitutifs de l'atmosphère à analyser, susceptibles d'évoluer avec les conditions expérimentales de pression et de température, ces différentes espèces constituent des interférents vis-à-vis du gaz à détecter. Elles conditionnent souvent la stabilité du matériau dans le temps et peuvent aussi agir comme inhibiteur ou promoteur de l'adsorption du gaz à détecter.

Sous l'aspect appliqué, ces capteurs feront partie d'un dispositif ou d'un circuit. Leur rôle est de transformer une concentration chimique de NO_2 en une mesure électrique (mesure de la résistance). Il est donc nécessaire d'éviter les grandes valeurs de résistance (> 100MOhm).

Les mesures de sensibilité des couches de WO_3 contenant différentes concentrations de TiO_2 (0-40%) montrent que malgré l'insensibilité des couches de TiO_2 pur en contact avec NO_2, l'addition de TiO_2 augmente la sensibilité des couches. Cependant, la sensibilité des capteurs diminue avec la température et augmente avec la concentration de TiO_2. Le maximum de sensibilité est observé à 300°C. Les réponses sont rapides (1 à 2 minutes) et bien réversibles.

Par ailleurs, l'influence de la taille de grains de TiO_2 dépend de la nature et de la qualité du matériau de base. Un pourcentage de 10% de TiO_2-Merck (taille de grains = 200 nm) est avantageux pour une couche de WO_3 qui n'est pas susceptible à s'adsorber l'eau.

Cette étude, bien que préliminaire est très prometteuse. Elle a permis de trouver les moyens et les outils pour contribuer à une meilleure connaissance des capteurs.

Il faut donc :

⇒ **Améliorer le procédé d'élaboration**

L'évolution des technologies de fabrication des capteurs vers le domaine de faibles dimensions nécessite un bon contrôle des conditions d'élaboration. En effet, celles-ci déterminent non seulement les performances électriques des capteurs mais aussi l'amplitude de tous les phénomènes d'instabilités temporelles à plus ou moins grande constante de temps. Une bonne compréhension des différents mécanismes physico-chimiques mis en jeu au cours de chaque étape du procédé technologique est indispensable pour une prévision détaillée des résultats et par conséquent pour une optimisation des divers paramètres. Certes, l'une des phases qui apparaît actuellement, comme la plus critique, est la réalisation de la couche de WO_3, cet oxyde intervenant comme matériau de base doit impérativement présenter une excellent stabilité.

⇒ **Caractériser l'état des surfaces par des techniques d'analyse de couches minces et épaisses.**

Le capteur conditionne la saisie de l'information, il doit être sensible, stable et souvent sélectif. Deux points primordiaux paraissent à l'origine de la réussite d'un capteur : le choix du matériau le constituant, sa réaction et sa réponse vis-à-vis de l'environnement en contact. Il est donc évident que l'élaboration et l'état de surface des couches destinées à cet usage, soient choisis et contrôlés avec le plus grand soin.

Les méthodes physiques d'analyse (AES, XPS, Spectroscopie UV-visible, …) font en général appel à l'interaction de photons, d'électrons ou d'ions avec la matière. Elles sont principalement utilisées pour déterminer l'état chimique de la surface (structure, espèces présentes, concentration, …).

⇒ **Capteurs chimiques et durée de vie.**

L'inquiétude majeure et les questions relevées actuellement par les industriels et les chercheurs est la durée de vie d'un capteur. Cette notion est reliée directement à la stabilité et à la qualité de la surface de détection . L'amélioration de ces caractéristiques implique obligatoirement une durée de vie plus longue.

BIBLIOGRAPHIE

Publications personnelles

Publications

VÁRHEGYI E.B., PERCZEL I.V., PINTÉR Z., UTRAINEN M. AND RÉTI F., Sensitivity of the A:L:E deposited SnOx thin films in function of their oxygen content, *Electron Technologie*, 2000, vol. 33, n°1-2, p. 79-81

PINTÉR Z., SASSI Z., KORNELY S., PION CH., PERCZEL I.V., KOVÁCS K., BENE R., BUREAU J.C., RÉTI F., Thermal behaviour of WO_3 and WO_3/TiO_2 gas sensors material, *Thin Solid Films***,** 2001, vol. 391, p. 243-246

BENE R., PINTER Z., PERCZEL I.V., RETI F., High temperature Semiconductor gas sensors, Submitted to publication: *Vacuum*, 2000

KISS G., PINTÉR Z., PERCZEL I.V., SASSI Z. AND RÉTI F., Study of oxide semiconductor sensor materials by modern methods, *Thin Solid Films*, 2001, vol. 391, p. 216-223

Conferences:

Z.Pintér*, Z. Sassi**, S. Kornely***, Ch. Pion**,
J. M. Letoffé**, J. C. Bureau**, G. Kiss and F. Réti, *Phase transitions in WO_3 and in WO_3/TiO_2*, 8th JOINT VACUUM CONFERENCE, JVC-8; PULA, Croatia , 4-9 Juin 2000, poster

Z.Pintér, Z.Sassi, S.Kornely, Ch.Pion, I.V.Perczel, K.Kovács, R.Bene, J.C.Bureau, F.Réti, *Thermal behaviour of WO_3 and WO_3/TiO_2 gas sensors material*, II. International Seminar on Semiconductor Gas Sensors SGS'2000, Ustron, Poland, september 25-28, 2000, poster

Z.Sassi, Ch. Pion, Z. Pinter, J.C. Bureau, F. Reti , *Etude du comportement thermique des couches epaisses de WO3 et WO3/TiO2 sur alumine.* 2eme Rencontres Institutionnelles Rhone-Alpes / Tunisie (RIRAT 2000), Nouvelles Technologies et Environnement, poster

Références bibliographiques

[1] ERDEY-GRUZ T. AND SCHAY G : *Elmeleti Fizikai Kemia II*. Budapest, Tankonyvkiado, 1964, 134p.

[2] JARZEBSKI Z.M.: Oxide Semiconductors, Oxford, Pergamon Press, 1973., 285p. (*International Series of Monographs in the Science in the Solid State,* Vol. 4)

[3] VALKO I., TARNAY K., SZEKELY V., *Elektronikus eszkozok I.*, Budapest, Tankonyvkiado 1989, 264p.

[4] MANY A., GOLDSTEIN Y. AND GROVER N.B., *Semiconductor Surfaces,* Amsterdam North Holland, 1965, 496p.

[6] GELLER S., Solid Electrolytes, Berlin : Springer Verlag, 1977, (Topics in applied physics ;; v. 21), 229 p.

[7] COJOCARU L.N. UND ALECU I.D., Electrical properties of beta-Ga_20_3, *Zeitschrift fur Phys. Chem. Neue Folge*, 1973, vol. 84, n°5-6, p.325-331

[8] KOHL-D, Surface processes in the detection of reducing gases with SnO_2 based devices, *Sensors-and-Actuators.* 1989, vol.18, no.1, p.71-113.

[9] FERRER S. AND SOMORJAI G.S., Ultraviolet photoelectron spectroscopy study of the absorption of oxygen on reduced $SrTiO_3$ surfaces, *J. Appl. Phys.*, 1981vol. 52 n° 7, p.4792-4

[10] SIMACHEV-V-YU; NOVOSELOV-S-S; SVETLICHNYJ-V-A; GAVRILOV-A-F; GOROKHOV-M-V; SEMENOV-V-I;RYZHIKOV-V-A; DEMCHUK-V-V, An investigation of the ozone-ammonia method of simultaneous desulphurisation and denitrification of flue gases when burning Donetsk coals, *Thermal-Engineering.* 1988, vol.35, no.3; p.171-5

[11] EICHWALD-O; YOUSFI-M; HENNAD-A; BENABDESSADOK-MD, Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases, *Journal-of-Applied-Physics*., 1997, vol.82, no.10; p.4781-94.

[12] KERR J.A. AND MOSS S.J, *CRCHandbook of bimolecular and termolecular Gas Reactions,* , Inc., Boca Raton : CRC Press, 1982

[13] SUCHAK-N-J; JETHANI-K-R; JOSHI-J-B,Absorption of nitrogen oxides in alkaline solutions : Selective manufacture of sodium nitrite, *Industrial-and-engineering-chemistry-research*. 1990; vol. 29, n°7, p.1492-1502

[14] LOZOVSKII-VA; NOVOSELOV-SS; SVETLICHNYI-VA; RYZHIKOV-VA; SIMACHEV-VYU, The role of ozone in oxidising reactions when it interacts with the flue gases from thermal power stations: *Thermal-Engineering*. 1988, vol.35, no.8, p.442-444

[15] PRADHAN M.P. AND JOSHI J.B., Absorption of NOx Gases in Aqueous NaOH Solutions: Selectivity and Optimization, *AlChE Journal*, 1999, Vol. 45, n°1, p. 38-50

[16] PANKOW J.F., *Aquatic Chemistry Concepts,* Chelsea : Lewis Publishers, 1991, 673p.

[17] BOSCH-H; JANSSEN-F, Catalytic reduction of nitrogen oxides: a review on the fundamentals and technology, *Catalysis-today*. 1988; vol.2, no.4, p. 369-521.

[18] NAKAJIMA AND HAMADA, The state-of-the-art technology of NOx control, *Catalysis Today*, 1996, Vol. 29, no.1-4, p.109-115

[19] DUMESIC-J-A; TOPSOE-N-Y; TOPSOE-H; CHEN-Y; SLABIAK-T, Kinetics of selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over vanadia/titania, *Journal-of-catalysis.* 1996; vol. 163, no.2, p. 409-417.

[20] LAMBERT R.M. AND COMRIE C.M., The oxidation of CO by NO on Pt(111) and Pt(110), *Surf.Sci.*, 1974, Vol. 46 p. 61-80

[21] COMRIE C.M., WEINBERG W.H. AND LAMBERT R.M., The adsorption of nitric oxide on Pt(111) and Pt(110) surfaces, Surf.Sci., 1976, vol. 57, p. 619-631

[22] BONZEL H.P. AND FISHER T.E., An UV photoemission study of No and CO adsorption on Pt (100) and Ru (1010) surfaces, *Surf.Sci*., 1975, vol.51, no.1, p.213-227.

[23] BONZEL H.P.AND PIRUG G., Photoelectron spectroscopy of NO adsorbed on Pt (100) , *Surf.Sci.*, 1977, vol.62, no.1; p.45-60.

[24] PIRUG G., BONZEL H.P., HOPSTER H. AND IBACH H., Vibrational spectra of nitric oxide chemisorbed on Pt(100) , *J.Chem.Phys.*, 1979, vol.71, no.2; p.593-598.

[25] DAVIES P.W. AND LAMBERT R.M., Structural stability and chemisorption properties of a stepped palladium surface: O_2 and NO on Pd(331), *Surf.Sci.*, 1981, vol.110, no.1, p.227-49.

[26] CONRAD H., ERTL G., KUPPERS J. AND LATTA E., Interaction of NO and O_2 with PD(111) surfaces. I, *Surf.Sci.,* 1977 vol.65, no.1, p. 235-44.

[27] CONRAD H., ERTL G., KUPPERS J. AND ELATTA E., Interaction of NO and O_2 with PD(111) surfaces. II, *Surf. Sci.,* 1977, vol.65, no.1, p. 245-60.

[28] BRODEN G., RHODIN T.N., BRUCKER C., BENBOW R. AND HURYCH Z., Synchrotron radiation study of chemisorptive bonding of CO on transition metals-polarization effect on Ir(100), *Surf. Sci.,* 1976, vol.59, no.2; p.593-611.

[29] BRIDGE M.E. AND LAMBERT R.M., Adsorption and reactivity of nitric oxide on Co(0001), *Surf. Sci.,* 1980, vol.94, no.2-3; p. 469-82.

[30] BRIDGE M.E. AND LAMBERT R.M., Associative desorption from adlayers of interacting particles: Nitric oxide on Pt, Ni, and Ru, Proc. R. Soc. (London), Ser.A,: *Proceedings-of-the-Royal-Society-of-London,-Series-A-(Mathematical-and-Physical-Sciences).* 1980, vol.370, no.1743; p. 545-60.

[31] PRICE G.L., SEXTON B.A. AND BAKER B.G., The chemisorption of nitric oxide on (110) nickel studied by LEED, AES and thermal desorption, *Surf. Sci.,* 1976, vol.60, no.2; p.506-26.

[32] THOMAS G.E. AND WEINBERG W.H., Adsorption and dissociation of nitric oxide on the Ru (001) surface , *Phys.Rev.Lett.,* 1978, vol.41, no.17; p. 1181-1184.

[33] KANSKI J. AND RHODIN T.N., Chemisorptive bonding and reaction of nitric oxide on Ir (100) and Ir (111) surfaces, *Surf. Sci.,* 1977, vol.65, no.1; p.63-76.

[34] CASTNER D.G. AND SOMORJAI G.A., LEED and thermal desorption studies of small molecules (H_2, O_2, CO, CO_2, NO, C_2H_4, C_2H_2 and C) chemisorbed on the stepped rhodium (755) and (331) surfaces , *Surf. Sci.,* 1979, vol.83, no.1, p.60-82.

[35] CASTNER D.G., SEXTON B.A. AND SOMORJAI G.A., LEED and thermal desorption studies of small molecules (H_2, O_2, CO, CO_2, NO, C_2H_4, C_2H_2 and C) chemisorbed on the rhodium (111) and (100) surfaces , *Surf. Sci.,* 1978, vol.71, no.3; p.519-40.

[36] KISHI-K; ROBERTS-MW, The adsorption of nitric oxide by iron surfaces studied by photoelectron spectroscopy, *Proceedings-of-the-Royal-Society-of-London,-Series-A-(Mathematical-and-Physical-Sciences).* 1976, vol.352, no.1669;; p.289-302.

[37] KLEIN R. AND YATES J.T., Nitric oxide and its decomposition on the (110) plane of tungsten, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.,* 1974, vol.2, n° 2; p.461-464.

[38] MADEY T.E., YATES J.T., AND ERICKSON N.E., X-ray photoelectron spectroscopic study of the adsorption of N/sub 2/ and NO on tungsten, *Surf. Sci.,* 1974 vol.43, no.2; p.526-44.

[39] BHATTACHARYA A.K., BROUGHTON J.Q.AND PERRY D.L., Ultra violet photoemission studies of CO_2 and NO adsorbed on W(100) surface, *Surf. Sci.,* 1978, vol.78, no.3; p.L689-93.

[40] ISA S.A. and SALEH J.M., Oxidation of metal films by nitrous oxide, *J. Phys. Chem.,* 1972, vol. 76, no.18, p. 2530-5

[41] WEINBERG W.H. AND MERILL R.P., A LEED investigation of the chemisorption of nitrous oxide on a tungsten (100) surface, *Surf. Sci.,* 1972, vol.32, no.2, p. 317-28.

[42] FUGGLE J.C. AND MENZEL D., XPS, UPS and XAES studies of the adsorption of nitrogen, oxygen, and nitrogen oxides on W(110) at 300 and 100K. I. Adsorption of N_2, N_2O and NO_2/N_2O_4, *Surf. Sci.,* 1979, vol.79, no.1; p.1-25.

[43] YAMAZOE-N; MIURA-N, Environmental gas sensing, *Sensors-and-actuators-B-Chemical*. 1994; vol. 20, no.2-3, p. 95-102.

[44] COLLONGUES R., *La Non_stoechiomètrie,* Paris : Masson et C^{ie}, 1971, p.126

[45] IGUCHI-E; TILLEY-RJD, The electrostatic interaction energy between crystallographic shear planes in reduced tungsten trioxide, *Journal-of-Solid-State-Chemistry*. 1977, vol.21, no.1; p.49-56

[46] LEGORE L. J., GREENWOOD O. D., PAULUS J. W., FRANKEL D. J. AND LAD R. J., Controlled growth of WO_3 films, *J. Vac. Sci. Technol. A,* 1997 vol.15 n° 3, p.1223-1227

[48] CHUNG Y.K., KIM M.H., UM W.S., LEE H.S., SONG J.K., CHOI S.C., YI K.M., LEE M.J. AND CHUNG K.W., Gas sensing properties of WO3 thick film for NO2 gas dependent on process condition, *Sensors and Actuators B.,* 1999 vol 60, n°1, p. 49-56

[49] TAMAKI, ZHANG Z., FUJIMORI K., AKIYAMA M., HARADA T., MIURA N. AND YAMAZOE, Grain-size effects in tungsten oxide- based sensor for nitrogen oxides, *J.Electrochem.Soc.,* 1994 Vol.141, No:8, p. 2207-2210

[50] MANNO D., SERRA A., DI GIULIO M., MICOCCI G. AND TEPORE A., Physical and structural characterisation of tungsten oxide thin films for NO gas detection, *Thin Solid Films*, 1998 vol 324, n°1-2, p. 44-51

[51] LEE D.S., LIM J.W., LEE S.M., HUH J.S.AND LEE D.D., Fabrication and characterisation of micro-gas sensor for nitrogen oxides gas detection, *Sensors and actuators B.,* 2000 vol 64, n°1-3, p. 31-36

[52] SUN H.T., CANTALINI C., LOZZI L., PASSACANTANDOC M., SANTUCCI S. AND PELINO M., Microstructural effect on NO2 sensitivity of WO3 thin film gas sensors Part 1. Thin film devices, sensors and actuators, *Thin Solid Films*, 1996 , n° 287, p 258-265

[53] MORRISON S.R., Semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators, B,* 1982, vol.2, no.4, p.329-341

[54] GEISTLINGER H., Electron theory of thin-film gas sensors, *Sensors and Actuators B,* 1993, vol.B17, no.1, p.47-60.

[55] JARONIEC M. AND MADEY R., *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids,* Amsterdam : Elsevier, 1988, p. 141-144

[56] HUANG-XJ; SCHOONMAN-J; CHEN-Q, Mechanism of a "Schottky-barrier-limited" $Bi_2Sr_2/CaCu_2O_{8+x}$ based sensor for CO and NO, *Sensors-and-Actuators-B-(Chemical).* 1994, vol.B22, no.3; p.219-26.

[57] SRIVASTAVA R.K., LAL P., DWIVELDI R. ET SRIVASTAVA S.K., Sensing mechanism in tin oxide-based thick-film gas sensors, *Sensors and Actuators B,* 1994, vol.B21, no.3; p.213-18.

[58] HORN M., A new theory of adsorption for the quantitative description of gas sensors, *Sensors and Actuators B,* 1995 26, vol.1-3, p. 217-219

[59] SUN-H-T; CANTALINI-C; LOZZI-L; PASSACANTANDO-M; SANTUCCI-S; PELINO-M, Microstructural effect on NO_2 sensitivity of WO_3 thin film gas sensors. Pt. 1. Thin film devices, sensors and actuators, *Thin-Solid-Films*. 1996, vol.287, no.1-2; p.258-265.

[60] LEE D.S., NAM K.H. AND LEE D.D., Effect of substrate on NO_2-sensing properties of WO_3 thin film gas sensors, *Thin Solid Films*, 2000 vol 375, n°1-2, p.142-146

[61] ORTON J.W.AND POWELL M.J., The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors, *Rep.Prog.phys.* 1980, vol.43, no.11; p.1263-307.

[62] SCHIERBAUM K.D., WEIMAR U., GOPEL W. AND KOWALKOWSKI R., Conductance, work function and catalytic activity of SnO/sub 2/-based gas sensors, *Sensors and Actuators B.* 1991, vol.B3, no.3, p.205-14.

[63] CHU C.W., DEEN M.J. AND HILL R.H., Sensors for detecting Sub-ppm NO2 Using Photochemically Produced Amorphous Tungsten Oxide, *J.Electrochem.Soc.,* 1998, Vol.145, No 12, p. 4219-4225

[64] DEEN-MJ; NAEM-AA; CHEE-LY, Temperature effects on heavily doped polycrystalline silicon, *Journal-of-Applied-Physics*. 1994, vol.76, no.9; p.5253-5259.

[65] ELLIOT S.R., *Physics of Amorphous Materials,* London : Longman, 1983, p. 288.

[66] LEE D.S., HAN S.D., LEE S.M., HUH J.S. AND LEE D.D., The TiO2-adding effects in WO3-based NO2 sensonrs prepared by coprecipitation and precipitation method, *Sensors and Actuators B.,* 2000 vol. 65, n°1-3, p. 331-335

[67] LEE D.S., HAN S.D., HUH J.S. AND.LEE D.D, Nitrogen oxides-sensing characteristics of WO3-based nanocrystalline thick film gas sensor, *Sensors and Actuators B,* 1999 vol 60, n°1, p. 57-63

[68] COMINI E., SBERVEGLIERI G. AND GUIDI V., Ti-W-O sputtered thin film as n- or p-type gas sensors, *Sensors and Actuators B,* 2000 vol 70, n°1-3, p.108-114

[69] GUIDI V., BOSCARINO D., COMINI E., FAGLIA G., FERRONI M., MALAGU C., MARTINELLI G., RIGATO V. AND SBERVEGLIERI G., Preparation and characterisation of titanium-tungsten sensors, *Sensors and Actuators B,* 2000, vol 65, 1-3 264-266

[70] SBELVEGLIERI G., FERRONI M., GUIDI V., MARCA G., MARTINELLI G., NELLI P., SANGALETTI L. AND DEPERO L.E., Preparation and micro-structural

characterization of nanosized thin film of TiO2-WO3 as a novel material with high sensitivity towards NO_2, *Sensors and Actuators B,* 1996, vol. 35-36, p. 381-383

[71] SBERVEGLIERI G., DEPERO L.E., GROPPELLI S., NELLI P., WO3 sputtered thin films for NOx monitoring,, *Sensors and Actuators B.,* 1995, vol. 26, n° 1-3, p. 89-92

[72] GOTIC M., IVANDA M., POPOVIC S. AND MUSIC S., Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties, *Material Science and Engineering B,* 2000, vol. 77, p.193-201

[73] REGRAGUI M., ADDOU M., EL IDRISSI B., BERNEDE J.C., OUTZOURHIT A. AND EC-CHAMIKH E., Effect of the annealing time on the physico-chemical properties of WO3 thin films prepared by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics,* 2001, vol 70, n°1, p. 84-89

[74] GEORG A., GRAF W., NEUMANN R., AND WITTNER V., Stability of gasochromic WO3 films, *Solar Energy Materials and Solar Cells,* 2000, vol 63, n° 2 p.165-176

[75] GEORG A., GRAF W., NEUMANN R. AND WITTWER V., The role of water in gasochromic WO_3 films, *Thin Solid Films,* 2001, vol 384, n°2, p.269

[76] GEORG A., GRAF W. AND WITTWER V., Comparaison of electrical conductivity and optical properties of substoichiometrically and electrochemically coloured Wox films of different cristallinity, *Solar Energy Materials and Solar Cells,* 1998, vol 51, n°3-4, p.353-370

[77] PECQUENARD-B; LECACHEUX-H; CASTRO-GARCIA-S; LIVAGE-J, Electrochromic properties of peroxopolytungstic acid thin films, *Journal-of-Sol-Gel-Science-and-Technology*. 1998, vol.13, no.1-3, p.923-7

[78] GOGOVA D., GESHEVA K., SZEKERES A. AND SENDOVA-VASSILEVA M., Structural and Optical Properties of CVD Thin Tungsten Oxide Films, *Phys. Stat. Sol.* 1999, vol. 176, no.2, p. 969-984

[79] SHIGESATO-Y; HAYASHI-Y; MASUI-A; HARANOU-T , The structural changes of indium-tin oxide and a-WO/sub 3/ films by introducing water to the deposition processes, *Japanese-Journal-of-Applied-Physics,-Part-1-(Regular-Papers-&-Short-Notes).* 1991, vol.30, no.4; p.814-819.

[80] FRANCOMBE M.H., AND VOSSEN J.L. (EDS), Mechanic and Dielectric Properties, Boston : Academic Press., 1993, 397 p., (Physics of Thin Films, vol.17)

[81] GABRUSENOKS-JV; CIKMACH-PD; LUSIS-AR; KLEPERIS-JJ; RAMANS-GM, Electrochromic colour centres in amorphous tungsten trioxide thin films, *Solid-State-Ionics.* 1984; vol.14, no.1; p.25-30.

[82] GRANQVIST C.G., *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Amsterdam : Elsevier, 1995, ch.3., p.38-41

[83] DANIEL M.F., DESBAT B., AND LASSEGUES J.C., Infrared and Raman study of WO_3 tungsten trioxides and WO_3, xH_2O tungsten trioxide hydrates, *J.Solid State Chem.* 1987, vol.67, no.2; p.235-247.

[84] GOTIC M., IVANDA M., POPOVIC S. AND MUSIC S., Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties, *Matérial Science and Engineering,* 2000, vol.B77 193-201

[85] SHIYANOVSKAYA I., RATAJCZAK H., BARAN J., MARCHEWKA M. , Fourier Transform Raman study of electrochromic crystalline hydrate films WO_3*1/3H_2O, *J.Mol.Struct.* 1995, vol. 348, p.99-102

[86] SHIYANOVSKAYA I., HEPEL M.; Isotopic effects in cation-injected electrochromic films, *J.Electrochem.Soc.* 1998, vol.145, no.3; p.1023-1028.

[87] LEE S.H., CHEONG H.M., LIU P., SMITH D., TRACY C.E., MASCARENHAS A., PITTS J.R. AND DEB K., Raman spectroscopic studies of gasochromic a-WO3 thin films, *Electrochimica Acta, vol 46,* 2001, vol.13-14 p.1995-1999

[88] GEORG A., GRAF W., NEUMANN R.AND WITTNER V. ; Mechanism of the gasochromic coloration of porous WO3 films, *Solid State Ionics,* 2000, vol. 127, p. 319-328

[89] SHIGESATO Y., MURAYAMA A., KAMIMORI T. AND MATSUHIRO K. , Characterization of evaporated amorphous WO/sub 3/ films by Raman and FTIR spectroscopies, *Appl.Surf.Sci.* 1988, vol. 33-34, p.804-811.

[90] LEE S.H., CHEONG H.M., ZHANG J.G., MASCARENHAS A.,.BENSON D.K AND DEB S.K., Electrochromic mechanism in a-WO/sub 3-y/ thin films , *Appl.Phys.Lett,* 1999, vol. 74, no.2p.242-244.

[91] KIM D.S., OSTROMECKI M., WACHS I.E., Surface structures of supported tungsten oxide catalysts under dehydrated conditions, *Journal of Molecular Catalysis A.,* 1996, vol. 106, p. 93-104

[92] PECQUENARD B. LECACHEUX H., LIVAGE J. AND JULIEN C., Orthorhombic WO3 formed via a Ti-stabilised WO3*1/3H2O phase, *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, vol. 135, p. 159-168

[93] SANGALETTI L.,.DEPERO L.E, SBERVEGLIERI G., ALLIERI B., BONTEMPI E., GROPPELLI S., Growth of WO_3 crystals from W-Ti-O films, *Journal of Crystal Growth*, 1999, vol.198-199, p.1240-1244

[94] BRINGANS R. D., HÖCHST H. AND SHANKS H. R., Defect states in WO3 studied with photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. B.,* 1981, vol. 24, n°6, p. 3481-3489

[95] LEINEN-D; FERNANDEZ-A; ESPINOS-JP; HOLGADO-JP; GONZALEZ-ELIPE-AR, An XPS study of the mixing effects induced by ion bombardment in composite oxides, *Applied-Surface-Science*, 1993, vol.68, no.4, p.453-9.

[96] DIXON-RA; WILLIAMS-JJ; MORRIS-D; REBANE-J; JONES-FH; EGDELL-RG; DOWNES-SW, Electronic states at oxygen deficient WO_3(001) surfaces: a study by resonant photoemission, *Surface-Science.* 1998, vol.399, no.2-3; p.199-211.

[97] HOTCHANDANI-S; BADJA-I; FESSENDEN-R-W; KAMAT-P-V, Electrochromic and photoelectrochromic behavior of thin WO_3 films prepared from quantum size colloidal particles, *Langmuir*, 1994; vol. 10, p. 17-22

[99] S. SAWADA AND G. C. DANIELSON, Optimisation of the non linear electrical properties of WO3 ceramics, *Physical Review*, 1959, vol. 113, n°3, p.803-811

[100] BULLETT-DW, Bulk and surface electron states in WO/sub 3/ and tungsten bronzes, , *Journal-of-Physics-C-(Solid-State-Physics).* 1983, vol.16, no.11, p.2197-2207.

[101] AGRAVAL A. AND HABIBI H., Effect of heat treatment on the structure, composition and electrochromic properties of evaporated tungsten oxide films. I , *Thin Slid Films*, 1989, vol.169, no.2, p.257-70.

[102] GOTIC M., IVANDA M., POPOVIC S. AND MUSIC S., Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties, *Matérial Science and Engineering*, vol. 2000, vol B77, p.193-201

[103] LI C., ZHANG H., WANG K., MIAO Y. AND XIN Q., FT-IR Emission Spectroscopic Studies of the Thermal Decomposition of Ammonium Molybdate, Vanadate, and Tungstate, *Appl.Spectrosc*. 1993, vol. 47, p. 56-61

[104] SEGUIN-L; FIGLARZ-M; PANNETIER-J; ALARIO-FRANCO-M, BELTRAN-PORTER-D, MUNUERA-CONTRERAS-G, A novel supermetastable WO<subscript>3 phase, *Solid-state-ionics.* 1993; vol. 63-65, p. 437-441.

[105] WANG Z., HU X., Electrochromic properties of TiO_2-doped WO_3 films spin-coated from Ti-stabilised peroxotungstic acid, *Electrochimica Acta,* 2001, vol.46, p.1951-1956

[107] CRISTALLO G., RONCARI E., RINALDO A. AND TRIFIRO F., Study of anatase-rutile transition phase in monolithic catalist V_2O_5/TiO_2 and V_2O_5-WO_3/TiO_2, *Applied Catalysis A.,* 2001, vol 209, n°1-2, p. 249-256

[108] OCANA M., FORNES V., GARCIA J.V., AND SERNA C.J., Factors affecting the infrared and Raman spectra of rutile powders, *J.Solid State Chem*. 1988, vol.75, no.2; p.364-72.

[109] IGLESIAS J.E., OCANA M. AND SERNA C.J., Aggregation and matrix effects on the infrared spectrum of microcrystalline powders, *Appl. Spectroscopy,* 1990, vol.44, no.3; p.418-426.

[110] RAMIS-G; BUSCA-G; CRISTIANI-C; LIETTI-L; FORZATTI-P; BREGANI-F, Characterization of tungsta-titania catalysts, *Langmuir*-. 1992; vol. 8 (7) p. 1744-1749.

[111] CHAFIK T., EFSTATHIOU A AND VERYKIOS X., Effects of W6+ doping of TiO2 on the reactivity of supported Rh toward NO : transient FTIR and mass spectroscopy studies, *J. Phys. Chem. B,* 1997, vol. 101, p. 7698-7977

[112] BURROWS-A; KIELY-C-J; JOYNER-R-W; KNOZINGER-H-K; LANGE-F, An HREM study of the WO_3/TiO_2 monolayer catalyst system. Proposals for the overlayer structure, *Catalysis-letters*. 1996; vol. 39, no.3-4, p. 219-231

[113] GUTIERREZ-ALEJANDRE-A; RAMIREZ-J; BUSCA-G, The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy, , *Catalysis-letters.* 1998; vol. 56, no.1, p. 29-33.

[114] SHIYANOVSKAYA I. AND HEPEL M., Bicomponent WO/sub 3//TiO/sub 2/ films as photoelectrodes , *Journal of The Electrochimical Society*, 1999, vol.146, no.1, p.243-249.

[115] SAEKI I., OKUSHI N., KONNO H. AND FURUICHI R., The photoelectrochemical response of TiO_2-WO_3 mixed oxide films prepared by thermal oxidation of titanium coated with tungsten, *Journal of The Electrochimical Society*, 1996, vol.143, no.7, p.2226-2230.

[116] SANGALETTI L., DEPERO L. E., SBERVEGLIERI G., ALLIERI B., BONTEMPI E. AND GROPPELLI S., Growth of WO_3 crystals from W-Ti-O thin films, *Journal of Crystal Growth*, 1999, vol.198-199, pt.2, p.1240-1244.

[117] VUURMAN M. AND WACHS I. E., Structural determination of supported V_2O_5-WO_3/TiO_2 catalists by in situ Raman spectroscopy and X-ray Photoelectron spectroscopy, *J. Phys. Chem*., 1991, vol. 95 n° 24, p. 9928-9931

[119] HILBRIG-F; GOBEL-H-E; KNOZINGER-H; SCHMELZ-H; LENGELER-B, X-ray absorption spectroscopy study of the Titania- and alumina-supported tungsten oxide system, *Journal-of-physical-chemistry*. 1991; vol. 95, no.18, p. 6973-6978.

[120] L. E. DEPERO, S. GROPPELLI, I. NATALI-SORA, L. SANGALETTI, G. SBERVEGLIERI AND E. TONDELLO, Structural studies of tungsten-titanium oxide thin films, *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, vol. 121, p. 379-387

[121] BRINKER C.J., SHERER G.W., Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego : Academic Press, 1990, 908 p.

[122] PHALIPPOU J., Une nouvelle voie de synthèse d'oxydes : Applications aux verres. *L'industrie céramique*, 1987, n°813, no.2, p. 131-138

[123] PIERRE A.C., *Introduction aux procédés sol-gel*, Paris : SEPTIMA, 1992, 199p.

[124] ROY R., Ceramics by sol-gel route. *Science*, 1987, vol. 238, p.1664-1669

[126] BAKKALI A., *Propriétés physico-chimiques de verres hybrides organiques/minéraux. Etude spectrométrique Raman et Infrarouge du système (TMOS-TMSM-MMA)*, 1994, Thèse de l'INSA de Lyon

[127] ALEMANY L.J., BANARES M.A., PARDO E., JIMENEZ F.M., BLASCO J.M., Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system, *Materials Characterization*, 2000, vol. 44, p. 271-275

[128] MA Y., QIU J.B., CAO Y., GUAN Z., YAO J., Photocatalytic activity of TiO2 films grown on different substrates, *Chemosphere*, 2001,vol 44, p. 1087-1091

[129] GAJOVIC A., STUBICAR M., IVANDA M., FURIC K., Raman spectroscopy of ball-milled TiO2, *J. of Molecular structure*, 2001, vol. 563-564, p. 315-320

[130] KRASOVEC U.O., VUK A.S., OREL B., IR pectroscopic studies of charged-discharged crystalline WO3 films, *Electrochimica Acta*, 2001, vol. 46, p. 1921-1929

[131] GABRUSENOKS J., VEISPALS A., CZARNOWSKI A., MEIWES-BROER K.H., Infrared and Raman spectroscopy of WO3 and CdWO4, *Electrochimica Acta*, 2001 vol. 46, p. 2229-2231

[132] ASCH G., *Les capteurs en instrumentation industrielle*, Paris, Dunod, 1991, 816 p.

Tables des matières

SOMMAIRE ___ ***1***

INTRODUCTION ___ ***3***

Chapitre 1 THEORIE DES CAPTEURS CHIMIQUES SEMI-CONDUCTEURS ___ ***7***

1.1 Historique ___ **8**

1.1.1. Modèle de Drude - Lorentz (1905) ___ 8

1.1.2. Modèle de Sommerfeld (1928) ___ 8

1.1.3. Modèle de bandes (Bloch - Brillouin 1930) ___ 8

1.2 Les semi-conducteurs ___ **9**

1.2.1. Définition d'un semi-conducteur ___ 9

1.2.2. Origine des propriétés caractéristiques d'un semi-conducteur ___ 9

1.3 Structure de bande et niveau de Fermi ___ **10**

1.4 Adsorption ___ **12**

1.5 Isotherme d'adsorption en monocouches localisées ___ **13**

1.6 Les équilibres de chimisorption ___ **13**

1.6.1. Aspect électronique des équilibres de chimisorption ___ 14

1.6.2. Evolution des propriétés électriques d'un matériau en présence d'un gaz ___ 16

1.7 Cas général des oxydes semi-conducteurs ___ **17**

1.8 Formation et ionisation des défauts atomiques ___ **18**

1.9 Mécanismes de conduction des oxydes semi-conducteurs ___ **21**

1.9.1. La conduction intrinsèque ___ 21

1.9.2. Formation du domaine des charges ___ 21

1.9.3. Conductivité grâce aux vacances d'oxygène ___ 21

1.9.4. La conduction ionique ___ 22

1.9.5. Le mécanisme de la conduction de Hopping ___ 22

1.10 Influence de la couche du gaz sur la conductivité électrique ___ **23**

Chapitre 2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ___ ***27***

2.1 Définition d'un capteur ___ **28**

2.2 Oxydes semi-conducteurs ___ **28**

2.3 Les oxydes d'azote ___ **29**

2.3.1. Origines des oxydes d'azote ___ 29

2.3.2. Effets des NOx ___ 29

2.3.2.1 Effets des NOx sur la santé ___ 29

2.3.2.2 Impact sur l'environnement ___ 30

2.3.3. Chimie de NOx ___ 30

2.4 Réduction des polluants ___ **32**

2.4.1. Processus de DeNOx ___ 33

2.5 Adsorption – désorption de NOx sur des surfaces de matériaux différents 34
2.5.1. Phénomène de chimisorption sur le platine et le palladium 35
2.5.2. Phénomène de chimisorption sur nickel et le cobalt 36
2.5.3. Phénomène de chimisorption sur Rhuténium, Rhodium et Iridium 37
2.5.4. Phénomène de chimisorption sur tungstène et le fer 38

2.6 Capteurs de contrôle de NOx 39
2.6.1. Capteurs à électrolyte solide 39
2.6.2. Oxydes semi-conducteurs comme composés de base de dépôt 41
2.6.2.1 Choix des matériaux 41
2.6.2.2 Non stœchiométrie dans les oxydes métalliques 41
2.6.2.3 Etude structurale du trioxyde de tungstène. 43
2.6.2.4 Résumé 46

2.7 Capteurs de contrôle de NOx à base de WO_3 46
2.7.1. Capteurs de WO_3 46
2.7.2. Effet de la taille des grains de WO_3 sur la sensibilité de NO_2 49
2.7.3. Structure de bande des capteurs de NO_2 à base WO_3, 51
2.7.3.1 Propriétés électriques des poudres frittées 55

2.8 Capteurs de WO_3/TiO_2 56

2.9 Etude par spectromètrie vibrationelle ; Infrarouge et raman 57
2.9.1. Etude de couches minces de WO_3 57
2.9.2. Etude de poudres WO_3 59
2.9.3. Etude d'hydrates de WO_3 59
2.9.4. Comparaison des phases de l'oxyde de tungstène avec l'hydrate (WO_3,1/3H_2O) 60
2.9.5. Structure électronique de WO_3 62
2.9.6. Effet de l'eau sur le comportement thermique de WO_3 65

2.10 Le dioxyde de titane 68
2.10.1. Etude par spectromètrie vibrationelle de TiO_2 68
2.10.2. Le mélange WO_3/TiO_2 69

Chapitre 3 TECHNIQUES DE SYNTHESE ET D'ANALYSE DES COUCHES MINCES ET/OU EPAISSES 73

3.1 Capteurs de composition gazeuse 74

3.2 Notion de surface 74

3.3 Technique d'élaboration 75

3.4 Le procède sol-gel 75
3.4.1. Généralités 75
3.4.2. Elaboration des gels 77
3.4.2.1 Voie inorganique 77
3.4.2.2 Voie organo-métallique 78

3.5 Elaboration de matériaux organiques, inorganiques par sol-gel 80

3.5.1. Principe 80
3.5.1.1 Influence de quelques paramètres 80
3.5.1.2 Choix des catalyseurs et des solvants 81
3.5.2. Fabrication des capteurs 81

3.6 Techniques expérimentales 82
3.6.1. Mesure de la sensibilité 82
3.6.2. Calorimétrie 83
3.6.3. Spectroscopie de diffraction X 83
3.6.4. Mesures électriques 84
3.6.5. Spectrométrie Raman et Infrarouge 85
3.6.6. Spectroscopie UV-visible 86

Chapitre 4 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION 87

4.1 Elaboration et caractérisation de WO_3 et WO_3/TiO_2 89
4.1.1. Elaboration 90
4.1.1.1 Mode opératoire 90
4.1.1.2 Echantillons 92

4.2 Résultats expérimentaux 93
4.2.1. Etude du comportement thermique 93
4.2.2. Résultats de Spectroscopie UV –visible 98
4.2.3. Caractérisation par spectrométrie vibrationnelle 100
4.2.3.1 TiO_2 pur 100
4.2.3.2 WO_3 pur 102
4.2.3.3 Mélange WO_3/TiO_2 103
4.2.4. Analyse comparative des échantillons 104
4.2.4.1 étude du comportement thermique à haute température de WO_3 pur 105
4.2.5. étude de l'eau adsorbée par spectroscopie IR 107
4.2.6. L'effet de l'addition de TiO2 sur la transition de phase de WO_3 110
4.2.6.1 Nature des échantillons et techniques d'analyse 110
4.2.7. Etude de la transition de phase monoclinique → orthorhombique 111
4.2.7.1 Etude calorimétrique 111
4.2.7.2 Etude thermique à haute température 112
4.2.7.3 Mesures électriques 114
4.2.7.4 Etude par diffraction de rayons X en fonction de la température 116

4.3 Interaction des couches WO_3 et WO_3/TiO_2 avec NO_2 121
4.3.1. Etude de la sensibilité des capteurs 122
4.3.1.1 Conditions expérimentales 122
4.3.1.2 Justification des choix 122
4.3.1.3 Valeur limite de R 123
4.3.2. Résultats expérimentaux 124
4.3.2.1 Capteur WO_3 pur 124

4.3.2.2 Couches TiO_2 125
4.3.2.3 Capteurs WO_3/TiO_2 126

4.4 Discussions des résultats en fonction des caractéristiques des matériaux et confrontation avec la littérature. 131

4.5 Résumé 141

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 143

BIBLIOGRAPHIE 147

FOLIO ADMINISTRATIF
THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : PINTER

PRENOM : Zoltán

DATE de SOUTENANCE : 18 janvier 2002

TITRE : Caractérisation de couches épaisses de semi-conducteur WO_3 et WO_3/TiO_2 pour la réalisation de capteurs à NO_2
TITLE : *Caracterization of WO_3 et WO_3/TiO_2 semiconductor thick layers for NO2 gaz sensor application*

NATURE : Doctorat

NUMERO D'ORDRE : 02ISAL0007

FORMATION DOCTORALE : Matière Condensée, Surfaces et Interfaces

ECOLE DOCTORALE de Matériaux de Lyon

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/2001/ et bis

CLASSE :

Résumé

Les capteurs de mesure en continu de la concentration d'une espèce chimique dans un mélange gazeux connaissent un développement important, plus particulièrement lié au contrôle des combustions avec la double motivation d'économie d'énergie et de réduction de la pollution atmosphérique. De nombreux capteurs de composition des gaz concernent des molécules produites lors de l'oxydation des combustibles fossiles : O_2, CO, CO_2, H_2O, SO_2, SO_3, Nox, CHx, …

Dans le but de réaliser des capteurs pour contrôler la teneur en NO_2 des gaz d'échappement, au niveau du pot catalytique, nous avons décidé d'aborder l'étude des matériaux de base servant à cet effet : couches épaisses à base de WO_3 et WO_3/TiO_2 de 100 à 200 µm d'épaisseur.

La forme, la composition et la géométrie du capteur varient avec différents paramètres, et en particulier avec le procédé d'élaboration de la partie sensible de celui-ci.

L'analyse de tous les résultats obtenus nous a permis d'appréhender le comportement des couches (WO_3, WO_3/TiO_2) du capteur, sous leur aspect général et surtout sous l'aspect comportement propre du matériau d'une part, d'autre part d'appréhender leur comportement vis-à-vis du gaz à détecter (NO_2).

L'étude thermique et spectroscopique nous a permis de mettre en évidence l'importance de l'effet de l'addition de TiO_2 et de proposer une microstructure de la formation de ces couches.

En effet, la couche est formée de grains polycristallins et homogènes de WO_3, dans laquelle s'incrustent des grains de TiO_2 en formant des liaisons intra-granulaires au niveau de l'interface. De ce fait, le TiO_2 joue le rôle de stabilisateur et augmente la sensibilité de la couche vis-à-vis du gaz à détecter..

Abstract

Currently, the development of the chemical sensors applied in particular in the automobile industry to control the combustion process, becomes more and more important for economic reasons and to abate the atmospheric pollution. Several sensors are applied to detect different gas molecules produced or consumed during the oxidation of the combustibles materials like: O_2, CO, CO_2, H_2O, SO_2, SO_3, Nox, CHx, etc.

In order to realise the sensors controlling the volume of NO_2 of the exhaust fumes in the exhaust pipe, we decided to study and characterise the basic materials used for this purpose, namely: WO_3 and WO_3/TiO_2 thick layers with a thickness of 100-200 µ.

The morphology, composition and the size of the sensor, from the viewpoint of its application, vary with different parameters, particularly with the variation of the elaboration conditions of the gas sensitive layer.

The correlation between the experimental results allows us to understand the general behaviour of the WO_3 and WO_3/TiO_2 thick layers from the aspect of the interaction of the two material types (WO_3 and TiO_2) on the one hand, and on other hand the sensing behaviour of these sensors in the presence of NO_2.

The spectroscopic and thermal studies allow us to recognise the importance of the TiO_2 addition for the sensitivity of WO_3 to NO_2 and its stabilisation effect for the structure of the tungsten trioxide. On the basis of these results, we propose a microstructure for these mixed layers.
Indeed, the layers are composed of polycristallin grains of WO_3 interacting with the TiO_2 grains forming chemical bonds at the domain of the interface. In this case, the addition of TiO_2 leads to the structural stabilisation of the WO_3 and increases the sensitivity of the layer for NO_2.

MOTS-CLES : capteur chimique, WO3, TiO2, NO2, couche épaisse, sol-gel, sensibilité, transition phase, oxyde, semi-conducteur, adsorption

LABORATOIRES DE RECHERCHE : Centre de Génie Electrique de Lyon (CEGELY), à l' INSA-Lyon (France) Laboratoire du Physique des Surfaces, Université Technique de Budapest (Hongrie)

DIRECTEURS DE THESE : Mme. Z. Sassi et F. Réti

PRESIDENT DU JURY : Pr. J.P. Chante

COMPOSITION DU JURY : Mme Z. Sassi, Y. Ben Taarit (rapporteur), Pr. J.C. Bureau, P. Lang (rapporteur), J.M. Letoffé, M F.Réti